

日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

J1046 U.S. PTO
09/808016
03/15/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

2001年 1月 9日

出願番号
Application Number:

特願2001-001759

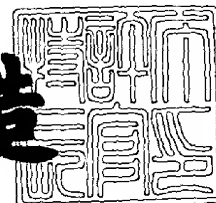
出願人
Applicant(s):

キヤノン販売株式会社
株式会社半導体プロセス研究所

2001年 2月16日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3008762

【書類名】 特許願

【整理番号】 SPL92

【提出日】 平成13年 1月 9日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 21/306

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都港区港南 2 - 1 3 - 2 9 株式会社半導体プロセス研究所内

 【氏名】 前田 和夫

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都港区港南 2 - 1 3 - 2 9 株式会社半導体プロセス研究所内

 【氏名】 鈴木 摂

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都港区港南 2 - 1 3 - 2 9 株式会社半導体プロセス研究所内

 【氏名】 安住 孝芳

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都港区三田 3 - 1 1 - 2 8 キヤノン販売株式会社内

 【氏名】 佐々木 清隆

【特許出願人】

 【識別番号】 390002761

 【氏名又は名称】 キヤノン販売株式会社

【特許出願人】

 【識別番号】 391007873

 【氏名又は名称】 株式会社半導体プロセス研究所

【代理人】

 【識別番号】 100091672

【弁理士】

【氏名又は名称】 岡本 啓三

【電話番号】 03-3663-2663

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000- 98262

【出願日】 平成12年 3月31日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013701

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9716147

【包括委任状番号】 9722731

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 被成膜面の改質方法及び半導体装置の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 被成膜基板の被成膜面に絶縁膜を成膜する前の前記被成膜面に、アンモニア、ヒドラジン、アミン、アミノ化合物或いはこれらの誘導体を含むガス、又は水溶液を接触させる工程と、

次いで、過酸化水素、オゾン、酸素、硝酸、硫酸或いはこれらの誘導体を含むガス又は水溶液を前記被成膜面に接触させる工程とを有することを特徴とする被成膜面の改質方法。

【請求項 2】 前記被成膜面には、熱酸化により形成された、若しくは熱的化学気相成長により形成された、或いはプラズマ励起化学気相成長により形成されたシリコン酸化膜、又は熱的化学気相成長により形成された、或いはプラズマ励起化学気相成長により形成されたシリコン窒化膜のうち何れかが露出していることを特徴とする請求項 1 記載の被成膜面の改質方法。

【請求項 3】 前記被成膜面には、前記シリコン酸化膜又は前記シリコン窒化膜のうち何れか一のほかに、半導体層又は金属層のうち何れかが露出していることを特徴とする請求項 2 記載の被成膜面の改質方法。

【請求項 4】 前記アミンは、化学式 $\text{N R}_n \text{H}_{3-n}$ ($n = 1, 2, 3$, R : アルキル基) を有する化合物であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 の何れかに記載の被成膜面の改質方法。

【請求項 5】 前記アミノ化合物は、化学式 R N H_2 (R : 有機基) を有する化合物であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 の何れかに記載の被成膜面の改質方法。

【請求項 6】 被成膜基板の被成膜面に絶縁膜を成膜する前の前記被成膜面に、アンモニア、ヒドラジン、アミン、アミノ化合物或いはこれらの誘導体を含むガス、又は水溶液を接触させる工程と、

次いで、過酸化水素、オゾン、酸素、硝酸、硫酸或いはこれらの誘導体を含むガス又は水溶液を前記被成膜面に接触させる工程と、

前記改質された被成膜面に絶縁膜を形成する工程とを有することを特徴とする

半導体装置の製造方法。

【請求項 7】 シリコン窒化膜の被成膜面を過酸化水素水に曝す工程と、
前記過酸化水素に曝した後、前記被成膜面上に絶縁膜を形成する工程とを含む
半導体装置の製造方法。

【請求項 8】 NO_2^- 及び NO_3^- のいずれかを含む水溶液にシリコン酸化
膜の被成膜面を曝す工程と、

前記水溶液に曝した後、前記被成膜面に絶縁膜を形成する工程とを含む半導体
装置の製造方法。

【請求項 9】 前記水溶液として、アンモニア (NH_3) と過酸化水素 (H_2O_2) と純水 (H_2O) とを含む混合溶液を用いることを特徴とする請求項 8
に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 10】 前記水溶液として、硝酸 (HNO_3) を添加したものを
用いることを特徴とする請求項 8 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 11】 アンモニア (NH_3) と過酸化水素 (H_2O_2) と純水 (H_2O) とを含む混合溶液を準備する工程と、

前記混合溶液中の NO_2^- 及び NO_3^- の濃度が所望の濃度となるように、該混合
溶液を所定温度で所定時間保温する工程と、

前記保温後、シリコン酸化膜の被成膜面を前記混合溶液に曝す工程と、

前記混合溶液に曝した後、前記被成膜面に絶縁膜を形成する工程とを含む半導
体装置の方法。

【請求項 12】 前記絶縁膜は、オゾン含有ガスとテトラエチルオルソシリ
ケートとを含む反応ガスを用いた熱的化学気相成長により成膜されたシリコン含
有絶縁膜であることを特徴とする請求項 6 乃至請求項 11 のいずれかに記載の半
導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、被成膜面の改質方法及び半導体装置の製造方法に関し、より詳しく
は、特に酸素 (O_2) 中にオゾン (O_3) を含むオゾン含有ガスとテトラエチルオル

ソシリケート (TetraEthylOrthoSilicate : TEOS) とを含んだ反応ガス (以下、 O_3 /TEOS 反応ガスと記す。) を用いた熱的気相成長法 (熱 CVD 法) により成膜する前に被成膜面への成膜における下地依存性 (以下、表面依存性と称することもある。) を改善する被成膜面の改質方法及びこの改質方法を用いた半導体装置の製造方法に関する。下地依存性とは、被成膜面に成長させる CVD 膜の成膜が被成膜面の化学的な性質によって成長レート等に関して影響を受けることをいう。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

近年、半導体装置の超高密度化及び多層配線化に伴い、表面の平坦性、凹部埋め込み性及び段差被覆性 (ステップカバレッジ性) に優れ、かつ水分や不純物の透過を抑制する絶縁膜の成膜技術の開発が要望されている。これらの要求を満たす絶縁膜の成膜技術として、 O_3 /TEOS 反応ガスを用いた CVD 法により成膜する方法がある。この場合、 O_3 濃度が高いほど優れた膜質が得られる。

【 0 0 0 3 】

一方、その成膜状態は被成膜面の状態に強く依存し、このような下地依存性の影響は O_3 濃度が低い (Low O_3) 条件下ではみられないが、 O_3 濃度が高い (High O_3) 成膜条件下で顕著に現れる。

なお、以下、 O_3 濃度が高い O_3 /TEOS 反応ガスを High O_3 /TEOS 反応ガスと称し、この反応ガスを用いた CVD 法により成膜された二酸化シリコン膜を High O_3 /TEOS SiO_2 膜と称する。 O_3 濃度が低い O_2 /TEOS 反応ガスを Low O_3 /TEOS 反応ガスと称し、この反応ガスを用いた CVD 法により成膜された二酸化シリコン膜を Low O_3 /TEOS SiO_2 膜と称する。さらに、すべての O_3 濃度を含む O_3 /TEOS 反応ガスを用いた CVD 法により成膜された二酸化シリコン膜を単に O_3 /TEOS SiO_2 膜と称する。

【 0 0 0 4 】

図 1 6 は下地依存性の影響により異常成長した状態を示す断面図である。

従来、このような下地依存性を消去するため、図 1 7 (a) 乃至 (d) に示すような方法が採られている。同図中、図 1 6 と同じものには同じ符号を付してい

る。即ち、

- (i) 被成膜面にプラズマ照射する方法 (図 1 7 (a))、
 - (ii) 被成膜面をプラズマ C V D SiO₂ 膜で覆う方法 (図 1 7 (b))、
 - (iii) High O₃/TEOS CVD SiO₂ 膜の成膜前に下地層として Low O₃/TEOS CVD SiO₂ 膜を形成する方法 (図 1 7 (c))、
 - (iv) 薄い膜厚の Low O₃/TEOS CVD SiO₂ 膜を形成し、その表面をプラズマ照射した後、High O₃/TEOS CVD SiO₂ 膜を形成する方法 (図 1 7 (d))
- などがある。なお、上記 (iii) と (iv) は、Low O₃/TEOS CVD SiO₂ 膜と High O₃/TEOS CVD SiO₂ 膜の二重層を用いることとなる。

【 0 0 0 5 】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来例の被成膜面の改質方法では、それぞれ以下のような問題がある。即ち、

- (i) プラズマ照射による改質方法では、下地依存性の抑制効果が現れる条件にばらつきがあった。このため、プラズマによる改質条件はすべての被成膜基板表面について共通化及び標準化できるというわけではなく、その都度最適化が必要であった。しかもプラズマ照射のために、プラズマ C V D 装置が別途必要である。

【 0 0 0 6 】

- (ii) 被成膜面をプラズマ C V D SiO₂ 膜被覆によって改質する方法では、プラズマ C V D による成膜条件によっては High O₃/TEOS CVD SiO₂ 膜との適合性が優れた膜が得られ、従って、その膜を下地膜として被成膜基板表面を覆えば優れた膜質の High O₃/TEOS CVD SiO₂ 膜が得られる。しかし、プラズマ C V D SiO₂ 膜は、本質的に段差被覆性が悪く、微細パターン化には適していない。また、プラズマ C V D 装置が別途必要である。

【 0 0 0 7 】

- (iii) Low O₃/TEOS CVD SiO₂ 膜被覆による改質方法では、Low O₃/TEOS CVD SiO₂ 膜は High O₃/TEOS CVD SiO₂ 膜と極めて相性がよく、表面依存性を消去できる。しかし、Low O₃/TEOS CVD SiO₂ 膜は等方的な成膜特性を有する上に、この

場合の下地膜としては少なくとも100nmの膜厚が必要である。従って、微細パターンには不向きである。

【0008】

一方、Low O_3 /TEOS CVD SiO_2 膜の代わりに、低圧下での O_3 /TEOS CVD SiO_2 膜を下地として用い、表面依存性を消去する方法も試みられている。しかし、これは本質的にはLow O_3 /TEOS CVD SiO_2 膜と同等であり、同様な理由で微細パターンには向いていない。

(iv) Low O_3 /TEOS CVD SiO_2 膜被覆とその後のプラズマ照射による改質方法では、工程が複雑になる。

【0009】

このように、従来の被成膜面の改質方法では、総じて狭く且つ深い凹部を埋め込むことにあまり適していない。従って、高密度化が要求される今日、CVD法による成膜を用いて膜質の優れた層間絶縁膜やカバー絶縁膜を得るとともに、特に狭くて深い凹部を埋め込む方法が望まれている。

本発明は、上記の従来例の問題点に鑑みて創作されたものであり、プラズマ照射或いは高温加熱、真空中の処理等の付加的なエネルギーを用いることなく、極めて簡単な手法により被成膜面への成膜に対する下地依存性をほぼ完全に消去することができる被成膜面の改質方法及びこの改質方法を用いた半導体装置の製造方法を提供するものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するため、請求項1記載の発明は、被成膜面の改質方法に係り、被成膜基板の被成膜面に絶縁膜を成膜する前の前記被成膜面に、アンモニア、ヒドラジン、アミン、アミノ化合物或いはこれらの誘導体を含むガス、又は水溶液を接触させる工程と、次いで、過酸化水素、オゾン、酸素、硝酸、硫酸或いはこれらの誘導体を含むガス又は水溶液を前記被成膜面に接触させる工程とを有することを特徴とし、

請求項2記載の発明は、請求項1記載の被成膜面の改質方法に係り、前記被成膜面には、熱酸化により形成された、若しくは熱的化学気相成長により形成され

た、或いはプラズマ励起化学気相成長により形成されたシリコン酸化膜、又は熱的化学気相成長により形成された、或いはプラズマ励起化学気相成長により形成されたシリコン窒化膜のうち何れかが露出していることを特徴とし、

請求項 3 記載の発明は、請求項 2 記載の被成膜面の改質方法に係り、前記被成膜面には、前記シリコン酸化膜又は前記シリコン窒化膜のうち何れか一のほかに、半導体層又は金属層のうち何れかが露出していることを特徴とし、

請求項 4 記載発明は、請求項 1 乃至 3 の何れか一に記載の被成膜面の改質方法に係り、前記アミンは、化学式 $\text{NR}_n\text{H}_{3-n}$ ($n = 1, 2, 3$, R : アルキル基) を有する化合物であることを特徴とし、

請求項 5 記載の発明は、請求項 1 乃至 3 の何れか一に記載の被成膜面の改質方法に係り、前記アミノ化合物は、化学式 RNH_2 (R : 有機基) を有する化合物であることを特徴としている。

【 0 0 1 1 】

請求項 6 記載の発明は、半導体装置の製造方法に係り、被成膜基板の被成膜面に絶縁膜を成膜する前の前記被成膜面に、アンモニア、ヒドラジン、アミン、アミノ化合物或いはこれらの誘導体を含むガス、又は水溶液を接触させる工程と、次いで、過酸化水素、オゾン、酸素、硝酸、硫酸或いはこれらの誘導体を含むガス又は水溶液を前記被成膜面に接触させる工程と、前記改質された被成膜面に絶縁膜を形成する工程とを有することを特徴とし、

請求項 7 記載の発明は、半導体装置の製造方法に係り、シリコン窒化膜の被成膜面を過酸化水素水に曝す工程と、前記過酸化水素に曝した後、前記被成膜面上に絶縁膜を形成する工程とを含み、

請求項 8 記載の発明は、半導体装置の製造方法に係り、 NO_2^- 及び NO_3^- のいずれかを含む水溶液にシリコン酸化膜の被成膜面を曝す工程と、前記水溶液に曝した後、前記被成膜面に絶縁膜を形成する工程とを含み、

請求項 9 記載の発明は、請求項 8 に記載の半導体装置の製造方法に係り、前記水溶液として、アンモニア (NH_3) と過酸化水素 (H_2O_2) と純水 (H_2O) とを含む混合溶液を用いることを特徴とし、

請求項 10 記載の発明は、請求項 8 に記載の半導体装置の製造方法に係り、前

記水溶液として、硝酸 (HNO_3) を添加したものをを用いることを特徴とし、

請求項 1 1 記載の発明は、半導体装置の製造方法に係り、アンモニア (NH_3) と過酸化水素 (H_2O_2) と純水 (H_2O) とを含む混合溶液を準備する工程と、前記混合溶液中の NO_2^- 及び NO_3^- の濃度が所望の濃度となるように、該混合溶液を所定温度で所定時間保温する工程と、前記保温後、シリコン酸化膜の被成膜面を前記混合溶液に曝す工程と、前記混合溶液に曝した後、前記被成膜面に絶縁膜を形成する工程とを含み、

請求項 1 2 記載の発明は、請求項 6 乃至請求項 1 1 のいずれかに記載の半導体装置の製造方法に係り、前記絶縁膜は、オゾン含有ガスとテトラエチルオルソシリケートとを含む反応ガスを用いた熱的化学気相成長により成膜されたシリコン含有絶縁膜であることを特徴としている。

【 0 0 1 2 】

以下に、上記本発明の構成により奏される作用・効果を説明する。

本発明の被成膜面の改質方法においては、被成膜面にアンモニア、ヒドラジン、アミン、アミノ化合物或いはこれらの誘導体を含むガス、又は水溶液を接触させ、続いて、被成膜面に過酸化水素、オゾン、酸素、硝酸、硫酸或いはこれらの誘導体を含むガス又は水溶液を接触させている。

【 0 0 1 3 】

即ち、アンモニア、ヒドラジン、アミン、アミノ化合物或いはこれらの誘導体を含むガスや水溶液は被成膜面に露出しているシリコン酸化膜やシリコン窒化膜に対してエッチング作用を有している。このようにしてエッチングされたシリコン酸化膜やシリコン窒化膜の表面は化学的に活性な状態となり、続いて、この活性な被成膜面に過酸化水素、オゾン、酸素、硝酸、硫酸或いはこれらの誘導体を含むガス又は水溶液を接触させることにより、被成膜面は容易に酸化され、被成膜面に薄い酸化膜を形成することができる。

【 0 0 1 4 】

本願発明者の調査によれば、上記のように、被成膜面としてのシリコン窒化膜等の表面をエッチング後に酸化処理により新たに極めて薄い酸化膜が形成されると、その被成膜面上に $\text{High O}_3/\text{TEOS CVD SiO}_2$ 膜を形成した場合、被成膜面と極

めて相性がよく、下地依存性を示さないことが確認された。しかしながら、シリコン窒化膜は非常に安定な化合物であって、室温付近では容易に酸化されず、酸素を用いた熱酸化法では、1000℃付近の高温下での熱処理を要する。このような高温処理は、被成膜基板を構成する半導体装置の構造を破壊してしまうため用いることはできない。

【 0 0 1 5 】

この発明によれば、被成膜面に対してエッチングしてまず化学的に活性化した後、続いて被成膜面を酸化している。このため、室温付近という低温で被成膜面の酸化が可能であり、これにより容易に下地依存性を消去することができる。

特に、アンモニア、或いはヒドラジン化合物を含む水溶液は表面張力が小さく、またガスを用いる場合には特に狭く且つ深い凹部内にも改質材が行き渡って、そのような微細な凹部内の下地依存性を消去することが可能である。

【 0 0 1 6 】

従って、上記のようにして下地依存性を消去した被成膜面に熱CVD法等により成膜した場合、表面荒れやボイド等のない膜質の優れた層間絶縁膜やカバー絶縁膜を成膜速度の低下をきたすことなく形成することができるとともに、狭く且つ深い凹部を完全に埋め込むことができる。

なお、調査の結果、更に次のことが明らかとなった。

①被成膜面がシリコン窒化膜の表面である場合には、該表面を過酸化水素水に曝すだけでも、絶縁膜の下地依存性が消去される。

②被成膜面がシリコン酸化膜である場合、該表面を NO_2^- 及び NO_3^- のいずれかを含む水溶液に曝すだけで、絶縁膜の下地依存性が消去される。

特に、②の場合、上記 NO_2^- 及び NO_3^- は、アンモニア(NH_3)と過酸化水素(H_2O_2)と純水(H_2O)とを含む混合溶液内で自然に生成することができる。この場合、下地依存性を消去するのに有効な NO_2^- 及び NO_3^- 濃度は、アンモニア(NH_3)、過酸化水素(H_2O_2)、及び純水(H_2O)を混合して上記混合溶液を準備した後、該混合溶液を所定温度で所定時間保温することにより調整することができる。

或いは、これに代えて、硝酸(HNO_3)が添加された水溶液を用いても、上

記 NO_2^- 及び NO_3^- を生成することができる。この場合、添加する硝酸(HNO_3)の濃度を調整することにより、下地依存性を消去するのに有効な NO_2^- 及び NO_3^- の濃度を所望に調節することができる。

【 0 0 1 7 】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明の実施の形態について図面を参照しながら説明する。

(この発明に至った経過及びこの発明の原理)

本発明に至った経過、及びこの発明の原理について説明する。

被成膜面としてシリコン酸化膜(SiO_2 膜等)やシリコン窒化膜(化学式 Si_3N_4 膜等で表されるが、以下 SiN 膜と略称することもある。)等の表面に成膜した場合、成膜状態は被成膜基板の被成膜面の状態に強く依存し、その成膜は異常成長を示す。例えば、シリコン酸化膜やシリコン窒化膜等の露出した被成膜面に種々の製法で成膜されるもののうち、熱酸化膜、 O_3/TEOS 反応ガスとの適合性が得られていないプラズマ CVD 膜、又は減圧熱 CVD 法により成膜された下地絶縁膜の表面に成膜する場合に、下地絶縁膜表面の化学的な性質による影響を強く受けて、形成膜のポーラス化や表面荒れが生じたり、成膜速度の低下が生じたりする。

【 0 0 1 8 】

これらのシリコン酸化膜やシリコン窒化膜の表面は、空气中即ち湿度の存在するクリーンルーム内においては、放置により H_2O の吸着或いは OH 基による水和状態が存在し、その表面は化学的に不活性な状態となり、また親水性を示す。これが、 $\text{High O}_3/\text{TEOS NSG}$ 膜(NSG 膜とはリンやボロン等の不純物を含まないシリコン酸化膜のことをいう。)の形成において、油性を示す O_3/TEOS 反応ガスの中間的な反応生成物のスムーズかつ均一な表面への吸着及びそれによる均一成膜や埋め込み性、或いは均一な流動性を阻害する要因となっている。

【 0 0 1 9 】

従って、成膜時に被成膜面に中間生成物の吸着サイトを増加させ、均一な吸着を促進すれば、異常な成膜現象を抑制することができると考えられる。

従来の被成膜面の改質処理のうち、プラズマ照射においては、表面の水分等が

プラズマ照射と熱により除去されるとともに、被成膜面を形成する絶縁膜中に欠陥が導入され、かつ被成膜面に微小な表面凹凸が形成される。この絶縁膜中の欠陥及び微小な表面凹凸が O_3 /TEOS 反応ガスの中間的生成物の表面吸着サイトとして働くと考えられる。

【 0 0 2 0 】

下地層としてLow O_3 /TEOS CVD SiO_2 膜を用いる改質方法の場合も、Low O_3 /TEOS CVD SiO_2 膜はHigh O_3 /TEOS CVD SiO_2 膜と比較して膜質が劣り、膜中に多くの欠陥を含み、これらの欠陥が中間生成物の吸着サイトとなり、中間生成物の均一な吸着を促進していると考えられる。

被成膜面を形成する熱酸化膜、或いは熱CVD法によるシリコン酸化膜或いはシリコン窒化膜は、極めて膜質に優れ熱的に安定であり、膜中に多くの欠陥を含まない。これらの表面に化学的にシリコン酸化膜を形成しようとしても、シリコン酸化膜、シリコン窒化膜は化学的に安定であって、その直接酸化には1000℃程度の高温を要する。

【 0 0 2 1 】

ところで、無機及び有機のアルカリ水溶液がこれらのシリコン酸化膜、シリコン窒化膜の表面を溶解してエッチング作用をすることは良く知られている。これらのエッチング材によりエッチングされた被成膜面は、化学的に活性であり、かつ微小な凹凸或いはエッチング孔を生じている。これらの多量のエッチング孔が形成されている状態をポーラスな状態と呼ぶ。このような表面はエッチング孔により表面積が増大し、また化学的に活性であるので、酸化剤によって容易に酸化され、表面に極めて薄い酸化層を形成し得ると考えられる。

【 0 0 2 2 】

このように化学的に形成されたシリコン酸化膜は、膜中に多くの欠陥を含み、かつその表面はポーラスとなると考えられる。これらの膜中の欠陥及び微小な表面の凹凸が O_3 /TEOS 反応ガスの中間的生成物の表面吸着サイトとして働き、中間生成物の均一な表面吸着を促進して、High O_3 /TEOS CVD SiO_2 膜の成膜を促進し、下地依存性を完全に消去させて、シリコン基板表面に成膜した場合と全く同一の成長速度、膜質を保持して膜形成を行うことができた。

【 0 0 2 3 】

この発明に用い得る改質材として用いるエッチング材と酸化剤を以下に列挙し、簡単に説明する。

(エッチング材)

この発明では、エッチング材として、無機又は有機のアルカリである、アンモニア (NH_3) やヒドラジン ($(\text{NH}_2)_2$)、或いはアミノ基 ($-\text{NH}_2$) をベースとする化合物を用いる。エッチング材として無機又は有機のアルカリを用いる理由は、シリコン酸化膜やシリコン窒化膜の種類によらずエッチングレートがほぼ同じとすることができること、表面依存性を完全に解消できることのためである。これに対して、フッ素系のエッチング材を用いた場合、シリコン窒化膜のエッチングレートに比較してシリコン酸化膜のエッチングレートが極端に速いこと、特にシリコン酸化膜からなる被成膜面の表面依存性を解消することが困難なことのためである

(a) アンモニア (NH_3)

常温で気体である。その水溶液は、アンモニア水 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ となる。なお、以下の説明では、便宜上、アンモニア水を水酸化アンモニウム NH_4OH と称する場合もある。

また、水酸化アンモニウムの誘導体として、化学式 $\text{NH}_n\text{R}_{4-n}(\text{OH})$ ($n = 1 \sim 4$, R: アルキル基) で示される化合物を用いることができる。例えば、上記化学式において、 $n = 2$ とし、R を CH_3 とした場合、水酸化ジメチルアンモニウム ($\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{H}_2\text{OH}$) である。

【 0 0 2 4 】

(b) ヒドラジン ($(\text{NH}_2)_2$)

常温で液体である。水溶液はヒドラジン-水和物 ($\text{N}_2\text{H}_4\text{H}_2\text{O}$, $\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$) となり、アルカリとなる。ヒドラジンの誘導体として、 $(\text{NR}_2)_2$ (R は CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 等のアルキル基や、アリール基 (ベンゼン核を含む) など) を用いることができる。なお、R が CH_3 の場合、ジメチルヒドラジン $\text{N}_2(\text{CH}_3)_4$ である。

【 0 0 2 5 】

(c) アミン

アンモニアの水素原子がアルキル基、アリール基（ベンゼン核を含む）など有機基（R）で置換された化合物であり、有機アルカリに属する。

アミンとして、 $\text{NR}_n \text{H}_{3-n}$ （ $n = 1, 2, 3$ ）などを用いることができる。

（d）アミノ化合物

アミノ基（ $-\text{NH}_2$ ）を有する有機化合物である。

【0026】

アミノ化合物として、アミノベンゼン（アニリン）（ $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ）、アミノフェノール（ $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{OH}$ ）などを用いることができる。

これらのエッチング材（a）～（d）における共通点はアルカリとしての特徴を有していることと、水溶液或いは溶液として用いることができることであり、シリコン酸化物やシリコン窒化物の被成膜面において吸着し、優れた濡れ性を示すことである。従って、この発明のエッチング材は上記（a）～（d）の具体例に限られず、このような性質を有するものであれば、この発明のエッチング材として用いることができる。

（酸化剤）

この発明では、酸化剤として、過酸化水素、オゾン、酸素、硝酸、硫酸或いはこれらの誘導体を含むガス又は水溶液を用いる。

（a）過酸化水素

常温で液体である。乖離して水（ H_2O ）と発生期の酸素（ O ）を生ずる。強い酸化剤として知られている。

【0027】

（b）オゾン

常温で気体である。乖離して酸素分子（ O_2 ）と発生期の酸素原子（ O ）を生ずる。また、水に溶解してオゾン水となり、酸化剤として用いることができる。

（c）硝酸（ HNO_3 ）及び硫酸（ H_2SO_4 ）

ともに常温で液体であり、濃度の高いものは酸化性を示す。また、亜硝酸（ HNO_2 ）、亜硫酸（ H_2SO_3 ）も酸化剤として用いることができる。

【0028】

これらの酸化剤（a）～（c）における共通点は、気相或いは溶液中で酸化剤

としての特徴を有していることと、ガス、水溶液或いは溶液として用いることができることと、シリコン酸化物やシリコン窒化物の被成膜面において吸着し、優れた濡れ性を示し、かつ生成したシリコン酸化物を溶解しないことである。従って、この発明の酸化剤は上記（a）～（c）の具体例に限られず、このような性質を有するものであれば、この発明の酸化剤として用いることができる。

なお、以下の説明では、上記したエッチング材や酸化剤のことを表面改質液と言う場合もある。

（第 1 の実施の形態）

次に、本発明の第 1 の実施の形態に係る被成膜面の改質方法及びこの改質方法を用いた半導体装置の製造方法について説明する。

【 0 0 2 9 】

図 1 は本発明の実施の形態の被成膜面の改質方法及びこの改質方法を用いた半導体装置の製造方法を示すフローチャートであり、図 2（a）乃至（d）は本発明の実施の形態の被成膜面の改質方法及び半導体装置の製造方法を示す断面図である。

まず、シリコンからなる半導体基板 1 1 上に下地層 1 2 を形成する。下地層 1 2 としてシリコン酸化膜を形成する場合は、半導体基板 1 1 を酸化炉内に入れ、酸素雰囲気中で約 1 1 0 0℃に加熱する。これにより、図 2（a）に示すように、半導体基板 1 1 表面が酸化し、 SiO_2 からなる熱酸化膜（下地層） 1 2 が形成される。

【 0 0 3 0 】

また、下地層 1 2 としてシリコン窒化膜を形成する場合は、シリコンからなる半導体基板 1 1 を減圧 C V D 装置内に入れ、ジクロールシラン（ SiH_2Cl_2 ）とアンモニア（ NH_3 ）からなる反応ガスを用いて、約 7 5 0℃で減圧 C V D 法を用いてシリコン窒化膜（下地層） 1 2 を形成する。

これらのシリコン酸化膜やシリコン窒化膜が成膜のための下地層 1 2 となり、下地層 1 2 の表面が被成膜面 1 2 a となる。これらが被成膜基板 1 0 2 を構成する。なお、熱酸化膜或いはシリコン窒化膜 1 2 上に配線が形成される場合があるが、この場合配線を含む全体が被成膜基板 1 0 2 を構成する。

【 0 0 3 1 】

なお、この下地層 1 2 への成膜工程は、プラズマ C V D 法、低圧 C V D 法などを用いてもよい。

形成された直後の下地層 1 2 の表面では、図 3 (a) 或いは図 4 (a) に示すように、シリコン酸化膜或いはシリコン窒化膜の両者ともに空気（湿気を含む）と接触して水和し、化学的に不活性な状態にある。

【 0 0 3 2 】

次に、図 2 (b) に示すように、被成膜基板 1 0 2 をアンモニア水からなるエッチング材、又は $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ の混合溶液からなるエッチング材に浸漬する。このとき、下地層 1 2 の表面はアンモニアによってエッチングされ、表層に多孔質な層であるポーラス層 1 3 が形成される。ポーラス層 1 3 中ではシリコンのダングリングボンドが多数形成されている。このような下地層 1 2 の表面の状態を図 3 (b) 或いは図 4 (b) に示す。

【 0 0 3 3 】

さらに、被成膜基板 1 0 2 を水洗した後、図 2 (c) に示すように、過酸化水素水（酸化剤）に浸漬する。これにより、下地層の表層に存在するポーラス層 1 3 中のシリコンのダングリングボンドと酸素が結びつき、即ちポーラス層 1 3 が酸化され、下地層 1 2 の表面はシリコン酸化物からなる極めて薄い層 1 4 で被覆される。このときの下地層 1 2 の表面の状態を図 3 (c) 或いは図 4 (c) に示す。

【 0 0 3 4 】

次に、被成膜基板 1 0 2 を水洗した後、被成膜面 1 2 a を加熱、スピン乾燥などにより乾燥させるか、イソプロピルアルコール蒸気中で残留水分を除去すると、表面改質処理が終了する。

上記改質処理に引き続き、被成膜基板 1 0 2 を成膜装置（不図示）の反応チャンバに容れ、成膜ガスとして $\text{High O}_3/\text{TEOS}$ 成膜ガスを反応チャンバ内に送り出す。

そして、被成膜基板 1 0 2 を 400°C 乃至 500°C の温度範囲で加熱し、 O_3 と TEOS を熱的に反応させる。所定の時間、その状態を保持すると、図 2 (d) に示

すように、下地層 1 2 上に High O_3 /TEOS CVD SiO_2 膜 1 5 が形成される。

【 0 0 3 5 】

図 5 は、アンモニア水溶液による表面処理と酸化剤による表面処理とを別々に行う 2 ステップ処理を行った試料について、エッチング材であるアンモニア水溶液の NH_3 濃度に対する High O_3 /TEOS CVD SiO_2 膜の成長速度を示すグラフである。下地層として被成膜面にシリコン窒化膜（ SiN 膜）が露出しているものを用いた。

縦軸は線形目盛りで表した成長速度比（％）を示し、横軸は対数目盛りで表した NH_3 濃度（ $w t \%$ ）を示す。なお、成長速度比は、表面依存性のないシリコン単結晶基板上での成長速度 60 nm/min を基準としている。比較のため、 NH_3 のみの表面処理を行い、酸化剤による表面処理を行わないで、High O_3 /TEOS CVD SiO_2 膜を成膜した場合の成長速度比についても調査した。▲印はそのような表面処理を行った試料の成長速度比を示す。□印は NH_3 のみの表面処理を行い、酸化剤による表面処理を行わない試料であって、その代わりに成膜前に O_2 中に $8 \text{ mol} \%$ の O_3 を含む雰囲気中で温度約 450°C に加熱し、150 秒間の表面酸化を行った試料についての成長速度比を示す。

【 0 0 3 6 】

図 5 に示すように、アンモニア濃度 $0.05 \text{ wt} \%$ から $1.0 \text{ wt} \%$ の広い範囲で、High O_3 /TEOS CVD SiO_2 膜の成長速度比は 100% に近い値を示している。一方、▲印の試料では、約 60% であり、□印の試料では約 87% とかなり改善されている。

このことは、表面処理のうちアンモニア水によるエッチング処理だけでなく、続いて過酸化水素水或いはオゾン雰囲気中での酸化処理を行うことが、High O_3 /TEOS CVD SiO_2 膜の成膜に対する表面依存性の消去に有効であることを示すものである。図 5 に示すように、この発明の表面処理を適用した試料のうち、アンモニアの濃度 $0.1 \text{ wt} \%$ 以下のアンモニア水溶液で表面処理を行ったものが、特に好ましい。これにより、ボイドのない、表面が滑らかな High O_3 /TEOS CVD SiO_2 膜を形成することができた。

【 0 0 3 7 】

次に、2ステップの表面改質処理のうち、1ステップ目の表面改質処理の改質剤としてアンモニア水のみを用いる代わりにアンモニア水と過酸化水素水との混合液を用いて表面改質処理を行った場合についても調査した。

表面改質剤として、過酸化水素水の濃度を4 wt %一定とし、アンモニア水中のアンモニア濃度を0.1乃至1.6 wt %の間で変化させたものを用いた。

【0038】

図6はその結果を示すグラフである。図6の縦軸は線形目盛りで表した成長速度比(%)を示し、横軸は対数目盛りで表した NH_3 濃度(wt%)を示す。なお、成長速度比は、表面依存性のないシリコン単結晶基板上での成長速度60 nm/minを基準としている。

比較のため、シリコン酸化膜(SiO_2 膜)上で $\text{High O}_3/\text{TEOS CVD SiO}_2$ 膜を成膜した場合の成長速度比(○印)とシリコン窒化膜(SiN 膜)上で同じく成膜した場合の成長速度比(▲印)について調査した。

【0039】

図6に示すように、○印及び▲印の試料ともに、アンモニア濃度0.05 wt %から1.0 wt %を超える広い範囲で、 $\text{High O}_3/\text{TEOS CVD SiO}_2$ 膜の成長速度比は100%に近い値を示している。これにより、ボイドのない、表面が滑らかな $\text{High O}_3/\text{TEOS CVD SiO}_2$ 膜を形成することができた。

なお、 NH_3 のみの表面処理も、酸化剤による表面処理もともに行わないで、 $\text{High O}_3/\text{TEOS CVD SiO}_2$ 膜を成膜した場合の成長速度比についても調査したが、熱酸化膜上で約40%であり、シリコン窒化膜上で約60%であった。

【0040】

以上のように、本発明の第1の実施の形態では、下地層12のシリコン酸化膜或いはシリコン窒化膜が露出する被成膜面を改質したのちに、 O_3/TEOS 反応ガスを用いた成膜を行っているので、形成された $\text{High O}_3/\text{TEOS CVD SiO}_2$ 膜13の流動性、平坦性、埋め込み性、段差被覆性(ステップカバーリッジ性)を向上することができる。

【0041】

特に、被成膜面をシリコン酸化物からなる化学的に安定な層14により被覆し

ているので、改質効果を維持することが可能となる。即ち、被成膜面 1 2 a の改質を行った後に、被成膜基板 1 0 2 を 1 0 日以上空气中に放置し、その後に、High O_3 /TEOS CVD SiO_2 膜 1 3 を形成しても、形成されたHigh O_3 /TEOS CVD SiO_2 膜 1 3 の流動性、平坦化性、埋め込み性、段差被覆性を維持できた。

【 0 0 4 2 】

(第 2 の実施の形態)

次に、本発明の第 2 の実施の形態に係る被成膜面の改質方法及びこの改質方法を用いた半導体装置の製造方法について説明する。

上記第 1 の実施の形態では、(アルカリによるエッチング) + (酸化剤による酸化) という 2 ステップの表面改質処理が行われた(図 1 参照)。そして、この 2 ステップの表面改質処理は、下地層がシリコン酸化膜である場合、及び下地層がシリコン窒化膜の場合の両方の場合に有効であった。

しかしながら、下地層がシリコン酸化膜か、或いはシリコン窒化膜の何れから成る場合は、以下に述べる 1 ステップ処理も有効である。以下、この 1 ステップ処理について説明する。なお、以下の説明では、第 1 の実施の形態で定義した文言については、改めて定義することはない。

【 0 0 4 3 】

(下地層がシリコン窒化膜である場合)

この場合について、図 7 (a) 乃至図 7 (c) を参照しながら説明する。

まず最初に、図 7 (a) に示すように、被堆積基板 1 0 2 を準備する。この被堆積基板 1 0 2 は、シリコンから成る半導体基板 1 1 上にシリコン窒化膜 1 2 (下地層) を形成して成る。また、このシリコン窒化膜 1 2 の表面が、被成膜面 1 2 a となる。この窒化膜 1 2 は公知の成膜方法により成膜されるが、その一例としては、ジクロールシラン (SiH_2Cl_2) とアンモニア (NH_3) からなる反応ガスを用いる減圧 CVD 法が挙げられる。この場合の窒化膜 1 2 の成膜温度は、例えば、約 7 5 0 °C である。

次いで、図 7 (b) に示すように、被堆積基板 1 0 2 を過酸化水素水(酸化剤)中に浸漬する。これにより、被成膜面 1 2 a が過酸化水素水に曝され、被成膜面 1 2 a が改質される。この場合の表面改質条件は、次の通りである。

【 0 0 4 4 】

- ・ 過酸化水素水濃度 . . . 1 . 0 ~ 5 . 0 w t %
- ・ 過酸化水素水温度 . . . 6 0 ℃ ~ 8 0 ℃
- ・ 処理時間 . . . 1 0 ~ 2 0 分

この条件に従って表面を改質した場合、成長速度比は 1 0 5 ~ 1 0 6 % となった。

表面を改質した後は、被堆積基板 1 0 2 を水洗する。その後、被成膜面 1 2 a を加熱、スピン乾燥などにより乾燥させるか、又は、イソプロピルアルコール蒸気中で残留水分を除去する。ここまでの工程により、表面改質処理が終了する。

次に、図 7 (c) に示すように、被成膜基板 1 0 2 を成膜装置の反応チャンバ (図示せず) に入れ、High O_3 /TEOS 成膜ガスを反応チャンバ内に送り出す。そして、被成膜基板 1 0 2 を 4 0 0 ℃ 乃至 5 0 0 ℃ の温度範囲で加熱し、 O_3 と TEOS とを熱的に反応させる。この状態を所定の時間保持することにより、図 7 (c) に示されるような、High O_3 /TEOS CVD SiO_2 膜 1 5 が形成される。

図 1 3 (a) は、下地層がシリコン窒化膜である場合の、上記 1 ステップ処理を示すフローチャートである。

【 0 0 4 5 】

図 8 は、特に表面改質条件が次の場合における、過酸化水素水濃度と成長速度比との関係について示すグラフである。

- ・ 過酸化水素水温度 . . . 8 0 ℃
- ・ 処理時間 1 0 分

なお、成長速度比は、表面依存性のないシリコン単結晶基板上での成長速度 6 0 n m / m i n を基準としている。図 8 に示されるように、過酸化水素水の濃度が 1 . 7 ~ 5 w t % の範囲で、処理後の成長速度比がシリコン単結晶基板上での値 (1 0 0 %) より大きくなり、1 0 5 % 程度となる。このことは、シリコン窒化膜 1 2 の被成膜面 1 2 a の表面依存性が完全に消去されたことを表す。

この 1 ステップ処理によれば、第 1 の実施の形態で必要とした (アルカリによるエッチング) なるステップを必要としないので、表面改質処理の工程が簡略化される。

【 0 0 4 6 】

(下地層がシリコン酸化膜である場合)

この場合について、図 9 (a) 乃至図 9 (c) を参照しながら説明する。

この場合は、まず最初に、図 9 (a) に示すように、被堆積基板 1 0 2 を準備する。この被堆積基板 1 0 2 は、シリコンから成る半導体基板 1 1 上にシリコン酸化膜 1 2 (下地層) を形成して成る。シリコン酸化膜 1 2 は、例えば、半導体基板 1 1 を酸化炉 (図示せず) 内に入れ、酸素雰囲気中で約 1 1 0 0 °C に加熱することにより形成される。これに代えて、公知の熱 C V D 法やプラズマ C V D 法でシリコン酸化膜 1 2 を形成しても良い。

次いで、図 9 (b) に示すように、被堆積基板 1 0 2 を $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ の混合溶液から成る表面改質液中に浸漬する (以下の説明で表面改質液と言う場合には、この $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 混合溶液を指すものとする)。これにより、被成膜面 1 2 a がこの表面改質液に曝され、被成膜面 1 2 a が改質される。この場合の表面改質条件や改質効果については後述する。

【 0 0 4 7 】

表面を改質した後は、被堆積基板 1 0 2 を水洗する。その後、被成膜面 1 2 a を加熱、スピン乾燥などにより乾燥させるか、又は、イソプロピルアルコール蒸気中で残留水分を除去する。ここまでの工程により、表面改質処理が終了する。

次に、図 9 (c) に示すように、被成膜基板 1 0 2 を成膜装置の反応チャンバ (図示せず) に容れ、High O_3 /TEOS 成膜ガスを反応チャンバ内に送り出す。そして、被成膜基板 1 0 2 を 4 0 0 °C 乃至 5 0 0 °C の温度範囲で加熱し、 O_3 と TEOS とを熱的に反応させる。この状態を所定の時間保持することにより、図 9 (c) に示されるような、High O_3 /TEOS CVD SiO_2 膜 1 5 が形成される。

【 0 0 4 8 】

図 1 0 は、上記表面改質液として、アンモニア水 (3 0 w t %) と過酸化水素水 (3 0 w t %) と純水との容積比が 1 : 1 : 5 のもの (表面改質液 A) 及び 1 : 1 0 : 5 0 のもの (表面改質液 B) を用いた場合の、保温時間と成長速度比との関係を示すグラフである。なお、ここで保温時間とは、上記表面改質液を調整した後、すなわちアンモニア水、過酸化水素水、及び純水を混合した後、該表面

改質液を 8 0℃に保温していた時間のことである。また、この表面改質液 A 及び B を用いた場合における処理時間は 1 0 分である。

【 0 0 4 9 】

図 1 0 より分かるように、表面改質液の調整直後はシリコン酸化膜 1 2 に対する表面依存性が解消されておらず、成長速度比は 6 0 % に留まっている。この値は、未処理のシリコン酸化膜 1 2 が示す値と同一である。このように、表面改質液調整直後においては、改質効果が不安定となっている。

しかし、液温を 8 0℃に保ったまま 1 時間が経過すると、処理後の成長速度比は 1 0 0 % に増加し、その後は 1 0 0 % 以上の値を示す。

これは、アンモニア濃度が比較的高い表面改質液中では、アンモニアが過酸化水素により酸化され、表面改質液中に亜硝酸イオン (NO_2^-) 及び硝酸イオン (NO_3^-) が自然に生成され、これらの硝酸系イオン (NO_2^- 、 NO_3^-) が表面依存性の消去に有効であるためである。

この 1 ステップ処理は、それを行うために特別な設備を必要とせず、既存する標準的なウエハ洗浄設備のみで行うことができるので、既存の工程に容易に導入することができる。図 1 3 (b) は、この 1 ステップ処理を示すフローチャートである。

【 0 0 5 0 】

ところで、上においては、表面改質液中の硝酸系イオン (NO_2^- 、 NO_3^-) が表面依存性の消去に有効であることを述べた。これを裏付ける第 1 乃至第 3 の調査結果について以下に説明する。

(第 1 の調査結果)

この調査では、8 0℃で 6 時間保温された上記表面改質液 A に対し、顕微 F T I R (Fourier Transform Infrared Absorption Spectroscopy) によりそのスペクトルが測定された。測定されたスペクトルと標準スペクトルとを比較したところ、非揮発性の液中物質は硝酸アンモニウム (NH_4NO_3) であり、液中に硝酸系イオンが生成されていることが明らかとなった。

【 0 0 5 1 】

(第 2 の調査結果)

この調査では、アンモニア水（30 wt %）と過酸化水素水（30 wt %）と純水との容積比が1 : 3 : 15である表面改質液に対して、その80℃での保温時間と、液中の硝酸系イオンの濃度との関係が測定された。この測定にはイオン・クロマトグラフが用いられた。この調査結果を図11に示す。

図11に示されるように、1時間の保温によって、数100 ppmの硝酸系イオンが液中に生成されているが、液中で生成されている硝酸系イオンは、 NO_3^- よりもその前駆物質である亜硝酸イオン（ NO_2^- ）の濃度の方が高い。

ここで、図10に示した成長速度比の増加と、図11に示した硝酸系イオンの増加とがよく対応していることに注意されたい。従って、 NO_2^- 及び NO_3^- のいずれか又は両方が、絶縁膜の下地依存性を消去するのに有効であることが分かる。

また、図11に示されるように、表面改質液中の硝酸系イオン（ NO_2^- 、 NO_3^- ）の濃度は、該表面改質液を調整後、該表面改質液を所定温度で所定時間保温することにより調節することができる。

【0052】

（第3の調査結果）

この調査では、表面改質液中に意図的に硝酸を添加した場合の、該硝酸の濃度と成長速度比との関係が測定された。なお、表面改質液としては、アンモニア水（30 wt %）と過酸化水素水（30 wt %）と純水との容積比が1 : 4 : 20であり、調整後時間があまり経過していないものが用いられた。また、この調査における表面改質条件は次の通りである。

・表面改質液温度・・・80℃

・処理時間・・・10分

【0053】

この調査結果を図12に示す。図12の横軸は、添加した硝酸（ HNO_3 ）の濃度を対数目盛で表すものである。また、図12には、比較のために、調整直後の表面改質液で表面改質処理した場合の値を併記してある。この調整直後の表面改質液には、アンモニア水（30 wt %）と過酸化水素水（30 wt %）と純水との容積比が1 : 4 : 20であり、調整後時間があまり経過してらず、液中に硝

酸系イオンが殆ど含まれていないものが用いられた。

図 1 2 より、ほぼ 5 0 0 ppm の硝酸の添加によって、容積比が 1 : 4 : 2 0 という中程度のアンモニア濃度の表面改質液であっても、表面改質液調整直後にシリコン酸化膜 1 2 の表面依存性を消去するのに極めて有効であることが分かる。

【 0 0 5 4 】

このように、表面改質液への硝酸の添加は、表面改質液調整直後の改質効果の不安定性を取り除くことができる。

加えて、硝酸を意図的に添加するので、表面改質液中のアンモニア濃度が低くても、添加する硝酸の濃度を調整することにより、表面改質液中に所望の濃度の硝酸系イオン (NO_2^- 、 NO_3^-) を生成することができる。これにより、表面改質液中のアンモニア濃度のマージンを著しく広げることができる。たとえば、アンモニア水 (3 0 w t %) と過酸化水素水 (3 0 w t %) と純水との容積比が 1 : 4 0 : 2 0 0 という極めてアンモニア濃度の低い表面改質液であっても、シリコン酸化膜 1 2 の表面依存性を解消することができる。

下記は、硝酸を意図的に添加する場合における、好適な表面改質条件の一例である。

- ・表面改質液中のアンモニア濃度範囲・・・0. 1 ～ 5. 0 w t %
- ・表面改質液中の硝酸 (HNO_3) の濃度範囲・・・5 0 0 ～ 2 0 0 0 P P M
- ・表面改質液温度・・・6 0 °C ～ 8 0 °C
- ・処理時間 1 0 ～ 2 0 分

この条件に従って表面改質を行った場合、成長速度比は 1 0 3 ～ 1 0 8 % となった。

【 0 0 5 5 】

以上説明したように、本発明の第 2 の実施の形態では、下地層がシリコン窒化膜の場合とシリコン酸化膜の場合の各々について、1 ステップ処理で表面改質処理を行っている。従って、表面改質をするのに 2 ステップを要する第 1 の実施の形態と比較して、本実施形態では、表面改質処理を簡略化することができる。

【 0 0 5 6 】

【実施例】

(第 1 の実施例)

以下、第 1 の実施例について図 1 4 を参照しながら説明する。この実施例では、シリコン基板 2 1 上にゲート酸化膜 2 2 を形成し、その上に例えば多結晶シリコンからなるゲート配線 2 3 a, 2 3 b が形成され、さらにその上にシリコン窒化膜 2 4 が形成されているような被成膜基板 1 0 3 に、本発明の第 1 の実施の形態である被成膜面の改質方法を適用している。

【 0 0 5 7 】

図 1 4 に示すように、多結晶シリコンからなるゲート配線 2 3 a, 2 3 b を形成した後に、減圧 C V D 法により、ジクロールシラン及びアンモニアからなる反応ガスを用いて、7 5 0 ° C で約 1 5 0 n m のシリコン窒化膜 (Si_3N_4 膜) を形成し、下地層 2 4 とした。

次に、被成膜基板 1 0 2 の被成膜面をエッチング材に曝してエッチングし、さらに酸化剤に曝して酸化し、表面改質した。表面改質のための条件としては、エッチング材としてアンモニア水溶液を用い、濃度を 0. 0 5 w t % から 1 w t % の範囲で変化させ、処理温度は 8 0 ° C 、処理時間を 1 0 分間とした。次いで、水洗の後、濃度 4 w t % 、温度 8 0 ° C の過酸化水素水に浸漬し、被成膜面を酸化した。これにより、シリコン酸化物からなる化学的に安定な薄い層 (下地層) 2 5 が形成される。

【 0 0 5 8 】

次いで、改質された下地層 2 4, 2 5 の表面に膜厚 6 0 0 n m の $\text{High O}_3/\text{TEOS}$ CVD SiO_2 膜 2 6 を形成した。 $\text{High O}_3/\text{TEOS}$ CVD SiO_2 膜 2 6 の成膜条件のうち、 O_3/TEOS の混合ガスからなる成膜ガス中のオゾン濃度を、 O_2 中の O_3 濃度 8 m o l % の所謂高濃度とし、被成膜基板 1 0 3 の加熱温度を 4 5 0 ° C とした。

図 1 4 に示すように、ゲート配線 2 3 a, 2 3 b 等の凹凸を有する被成膜面に対して、本実施例の被成膜面の改質方法を用いた処理を行った後に、 $\text{High O}_3/\text{TEOS}$ 成膜ガスを用いた C V D 法により成膜することにより、ゲート配線 2 3 a, 2 3 b 等の凹凸を被覆してボイドのない、埋め込み性及び段差被覆性に優れた $\text{High O}_3/\text{TEOS}$ CVD SiO_2 膜 2 6 を形成することができた。

(第 2 の実施例)

次に、第 2 の実施例について図 1 5 (a) を参照しながら説明する。この実施例では、幅が狭く、かつ深い溝が存在しているような被成膜面に本発明の第 1 の実施の形態を適用している。比較のため、本発明の改質処理を行わないで下地層に成膜した比較例を図 1 5 (b) に示す。

【 0 0 5 9 】

図 1 5 (a) は被成膜面を改質処理した後に、High O_3 /TEOS CVD SiO_2 膜 3 6 を形成したときの断面図であり、図 1 5 (b) は被成膜面を改質処理せずに、High O_3 /TEOS CVD SiO_2 膜 3 7 を形成したときの断面図である。なお、図 1 5 (b) において、図 1 5 (a) と同じものには図 1 5 (a) と同じ符号を付している。

図 1 5 (a) に示すように、シリコンからなる半導体基板 3 1 に、幅が約 0 . 1 μm で、深さが約 0 . 6 μm の溝 3 2 を形成し、この溝 3 2 を有する半導体基板 3 1 表面に第 1 の実施例と同様な条件で SiO_2 からなる熱酸化膜 3 3 , 3 4 を形成して下地層とした。以上が被成膜基板 1 0 4 を構成する。

【 0 0 6 0 】

そして、その下地層の表面にHigh O_3 /TEOS CVD SiO_2 膜 3 6、3 7 を形成して、その埋め込み性、及びステップカバーリッジ性について調べた。

下地層の表面の改質処理のうち第 1 のステップの改質材として、第 1 の実施例と異なり、アンモニア水と過酸化水素水の混合溶液を用いた。その混合溶液を温度 5 0 ~ 8 0 $^{\circ}C$ に加熱し、この中に被成膜基板 1 0 4 を 1 0 分間浸漬した。

【 0 0 6 1 】

次いで、第 2 のステップの酸化処理には、濃度約 4 w t % の過酸化水素水を用い、液温を 8 0 $^{\circ}C$ としてこのなかに被成膜基板 1 0 4 を約 1 0 分間浸漬した。これにより、熱酸化膜 3 3 , 3 4 の表層にシリコン酸化膜 (下地層) 3 5 が形成される。

また、High O_3 /TEOS CVD SiO_2 膜 3 6、3 7 の成膜条件は、オゾン濃度や被成膜基板 1 0 4 の加熱温度を第 1 の実施例と同じとした。

【 0 0 6 2 】

図 1 5 (a) より、本実施例の被成膜面の改質方法を用いた改質処理を行った

試料では、ボイドのない、表面が平坦化されたHigh O_3 /TEOS CVD SiO_2 膜 3 6 が形成されていることがわかる。

それに対して、表面改質処理をせずにHigh O_3 /TEOS CVD SiO_2 膜 3 7 を形成したときでは、図 1 5 (b) のように、ボイド 3 8 が生じたり、膜 3 7 の表面が波うち、平坦な膜とすることができないことがわかる。

【 0 0 6 3 】

以上のように、エッチング処理と酸化処理の 2 ステップ処理により、溝 3 2 等の非常に狭い凹部領域を有する下地層 3 3、3 4 の表面改質を行うと、溝 3 2 に対するHigh O_3 /TEOS CVD SiO_2 膜 3 6 の埋め込み性、カバレッジ性を向上させることができる。

なお、上記実施の形態では、被成膜面に形成する絶縁膜として、High O_3 /TEOS SiO_2 膜を用いているが、他のシリコン含有有機化合物（例えば、ヘキサメチルジシロキサン（HMDSO）等のシロキサンやトリメトキシシラン（TMS）等のアルコキシシランなど）と酸化性ガス（例えば、 O_2 、 O_3 、NO、 N_2O など）の組み合わせにより成膜した絶縁膜を用いてもよい。

【 0 0 6 4 】

また、被成膜面に形成する絶縁膜としては、被成膜面と極めて相性が SiO_2 膜のほかに、PSG (Phosphosilicate glass) 膜、BSG (Borosilicate glass) 膜又はBPSG (Borophosphosilicate glass) 膜のうちいずれかを用いてもよい。PSG 膜を成膜する場合の成膜ガスとしては、 O_3 と TEOS と TMP (Trimethylphosphite: $P(OCH_3)_3$) 又は TMOP (Trimethylphosphate: $PO(OCH_3)_3$) との混合ガスが用いられる。また、BSG 膜を成膜する場合の成膜用ガスとしては、 O_3 と TEOS と TMB (Trimethylborate: $B(OCH_3)_3$) との混合ガスをを用いられる。更に、BPSG 膜を成膜する場合の成膜用ガスとしては、 O_3 と TEOS と TMB と TMP 又は TMOP との混合ガスが用いられる。

【 0 0 6 5 】

また、上記実施例の改質処理のときに、被成膜基板 1 0 2、1 0 3、1 0 4 に超音波やメガソニックを加えながら改質処理を行うと更に改質効果を向上させることができる。また、処理溶液をポンプで循環させて、被成膜面に溶液を衝突さ

せることでも処理効果を向上させることができる。

【 0 0 6 6 】

【発明の効果】

以上のように、本発明によれば、被成膜面にアンモニア、ヒドラジン、アミン、アミノ化合物或いはこれらの誘導体を含むガス、又は水溶液を接触させ、続いて、被成膜面に過酸化水素、オゾン、酸素、硝酸、硫酸或いはこれらの誘導体を含むガス又は水溶液を接触させている。

【 0 0 6 7 】

即ち、被成膜面に対してエッチングしてまず化学的に活性化した後に、続いて被成膜面を酸化している。このため、室温付近という低温で被成膜面の酸化が可能であり、これにより容易に下地依存性を消去することができる。

特に、アンモニア、或いはヒドラジン化合物を含む水溶液は表面張力が小さく、またガスを用いる場合には特に狭く且つ深い凹部内にも改質材が行き渡って、そのような微細な凹部内の下地依存性を消去することが可能である。

【 0 0 6 8 】

従って、上記のようにして下地依存性を消去した被成膜面に熱 C V D 法等により成膜した場合、表面荒れやボイド等のない膜質の優れた層間絶縁膜やカバー絶縁膜を成膜速度の低下をきたすことなく形成することができるとともに、狭く且つ深い凹部を完全に埋め込むことができる。

また、被成膜面がシリコン窒化膜の表面である場合は、該表面を過酸化水素水に曝すだけで、絶縁膜の下地依存性を消去することができる。

そして、被成膜面がシリコン酸化膜である場合は、該表面を NO_2^- 及び NO_3^- のいずれかを含む水溶液に曝すだけで、絶縁膜の下地依存性を消去することができる。

これにより、デバイスの微細化、高密度化を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の第 1 の実施の形態の下地表面改質方法を示すフローチャートである。

【図 2】

(a) 乃至 (d) は、本発明の第 1 の実施の形態の下地表面改質方法を示す断面図である。

【図 3】

(a) 乃至 (c) は、本発明の第 1 の実施の形態の一連の改質処理工程における SiO_2 膜からなる下地層表面の状態を示す図である。

【図 4】

(a) 乃至 (c) は、本発明の第 1 の実施の形態の一連の改質処理工程における SiN 膜からなる下地層表面の状態を示す図である。

【図 5】

本発明の第 1 の実施の形態の下地表面改質方法における、改質処理の有無による被成膜面への CVD 膜の成長速度の比較調査結果を示すグラフである。

【図 6】

本発明の第 1 の実施の形態の下地表面改質方法における、下地層の種類による被成膜面への CVD 膜の成長速度の比較調査結果を示すグラフである。

【図 7】

(a) 乃至 (c) は、本発明の第 2 の実施の形態において、下地表面がシリコン窒化膜である場合の下地表面改質方法を示す断面図である。

【図 8】

本発明の第 2 の実施の形態において、下地表面がシリコン窒化膜である場合、 H_2O_2 濃度と成長速度比との関係について示す断面図である。

【図 9】

(a) 乃至 (c) は、本発明の第 2 の実施の形態において、下地表面がシリコン酸化膜である場合の下地表面改質方法を示す断面図である。

【図 10】

本発明の第 2 の実施の形態において、下地表面がシリコン酸化膜である場合、表面改質液として、アンモニア水 (30 wt %) と過酸化水素水 (30 wt %) と純水との容積比が 1 : 1 : 5 のものと 1 : 10 : 50 のものを用いた場合の、保温時間と成長速度比との関係を示すグラフである。

【図 11】

本発明の第 2 の実施の形態において、表面改質液の 8 0 ℃での保温時間と、液中の硝酸系イオンの濃度との関係を示すグラフである。

【図 1 2】

本発明の第 2 の実施の形態において、下地表面がシリコン酸化膜である場合、表面改質液中に意図的に硝酸を添加した場合の、該硝酸の濃度と成長速度比との関係を示すグラフである。

【図 1 3】

(a) は、本発明の第 2 の実施の形態において、下地層がシリコン窒化膜である場合の表面改質処理を示すフローチャートであり、(b) は、下地層がシリコン酸化膜である場合の表面改質処理を示すフローチャートである。

【図 1 4】

本発明の第 1 の実施例の下地表面改質方法を示す断面図である。

【図 1 5】

(a) は本発明の第 2 の実施例の下地表面改質方法を示す断面図であり、(b) は下地表面を改質処理せずに成膜したときの比較例を示す断面図である。

【図 1 6】

従来例に係る被成膜面への C V D 膜の成膜後の状態を示す断面図である。

【図 1 7】

(a) 乃至 (d) は、従来例に係る被成膜面の改質処理方法について示す断面図である。

【符号の説明】

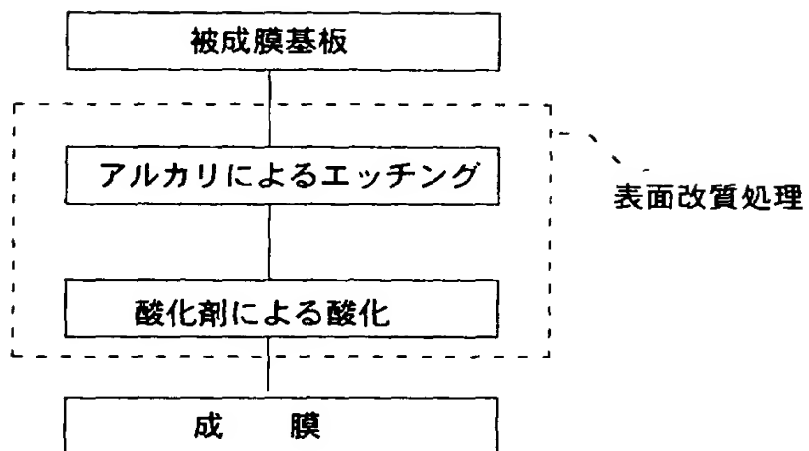
- 1 1、2 1、3 1 半導体基板、
- 1 2 下地層、
- 1 2 a 被成膜面、
- 1 3 ポーラス層
- 1 4、2 5、3 4、3 5 シリコン酸化膜（下地層）
- 1 5 O_3 /TEOS SiO_2 膜（絶縁膜）、
- 2 4 シリコン窒化膜（下地層）、
- 3 2 溝、

3 4 熱酸化膜、

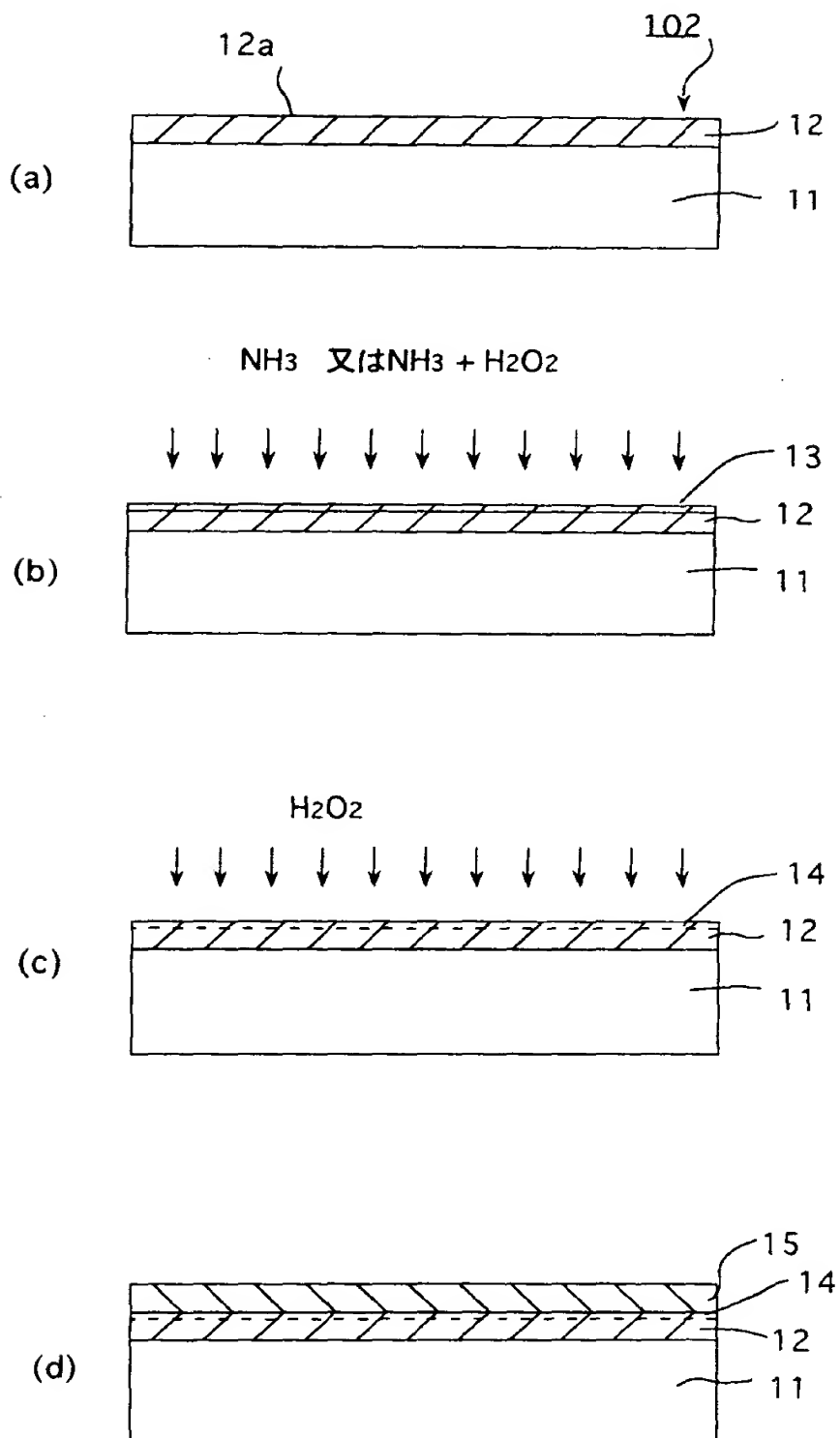
1 0 2、1 0 3、1 0 4 被成膜基板。

【書類名】 図面

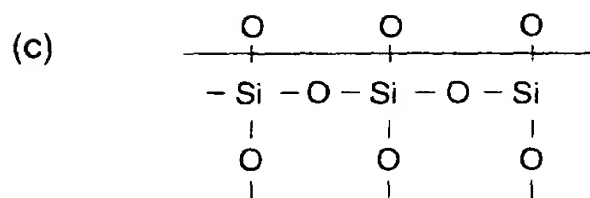
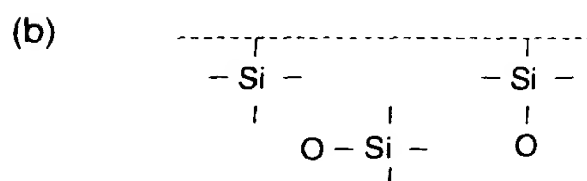
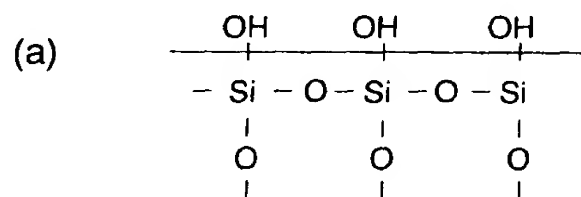
【図 1】



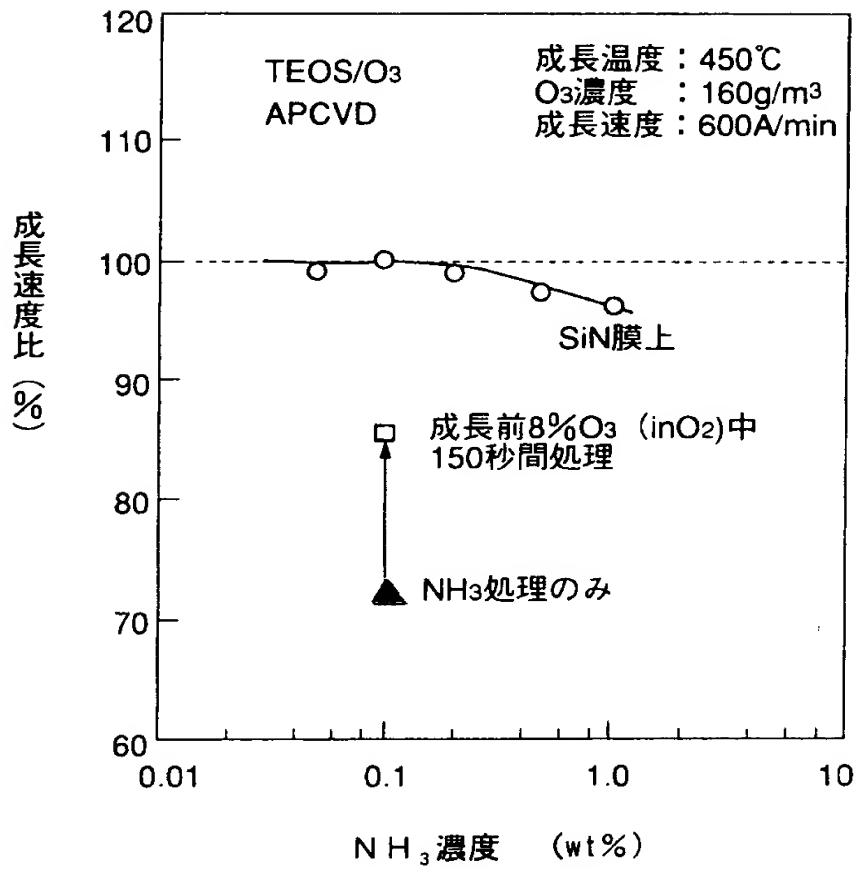
【図 2】



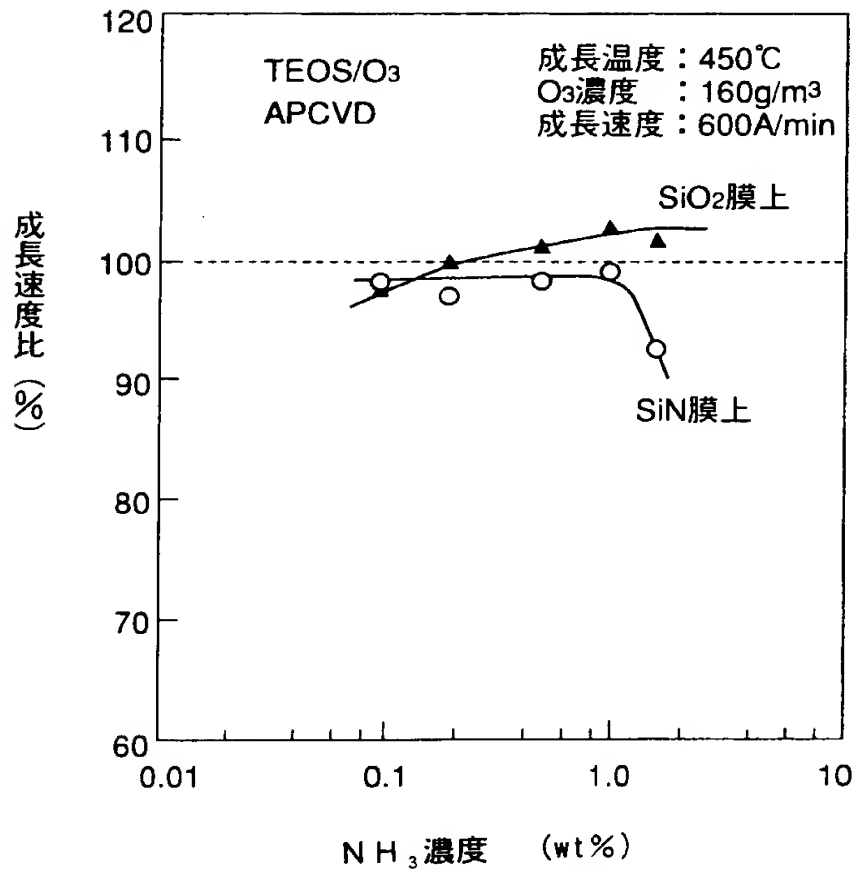
【図 3】



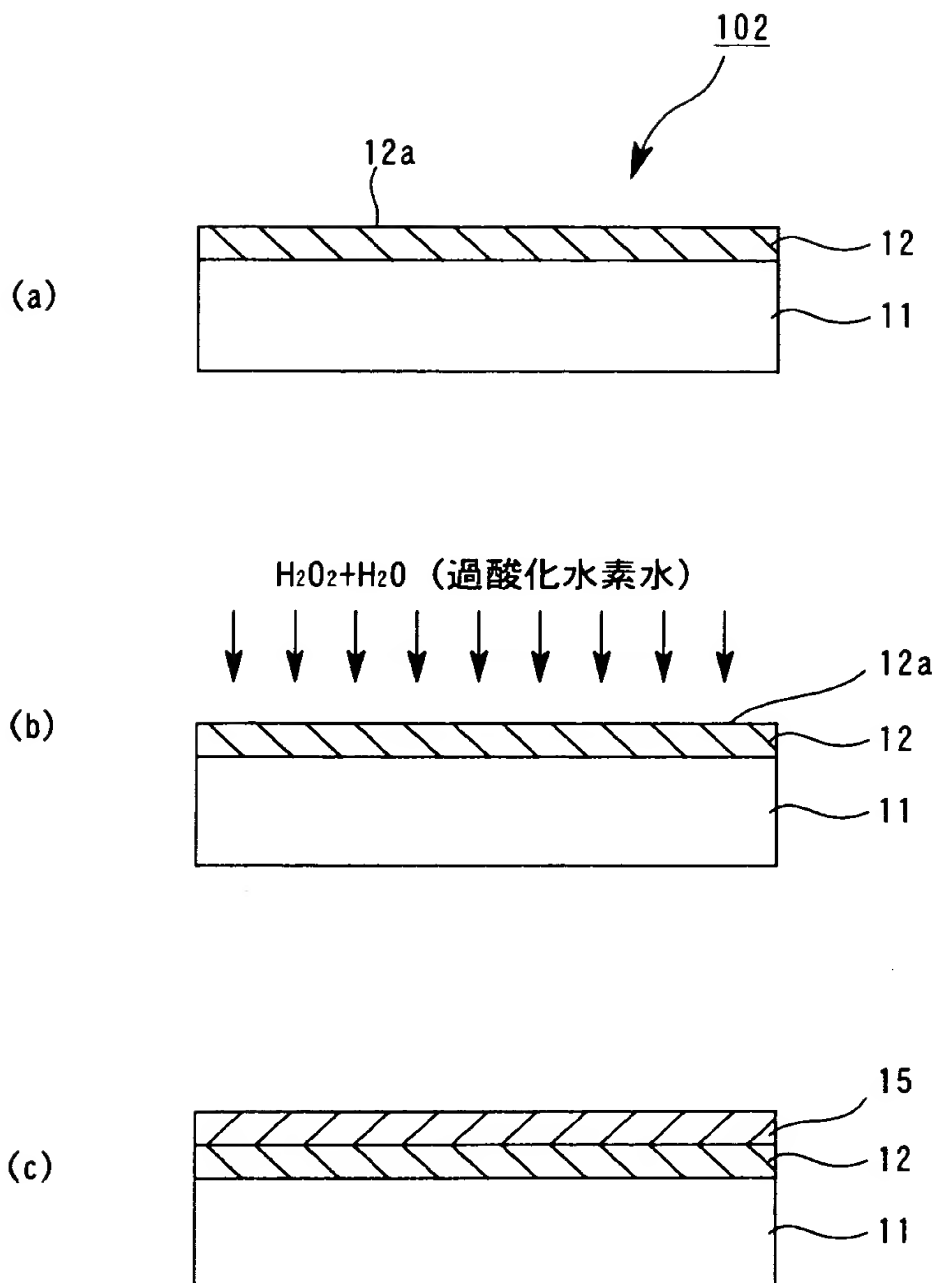
【図 5】



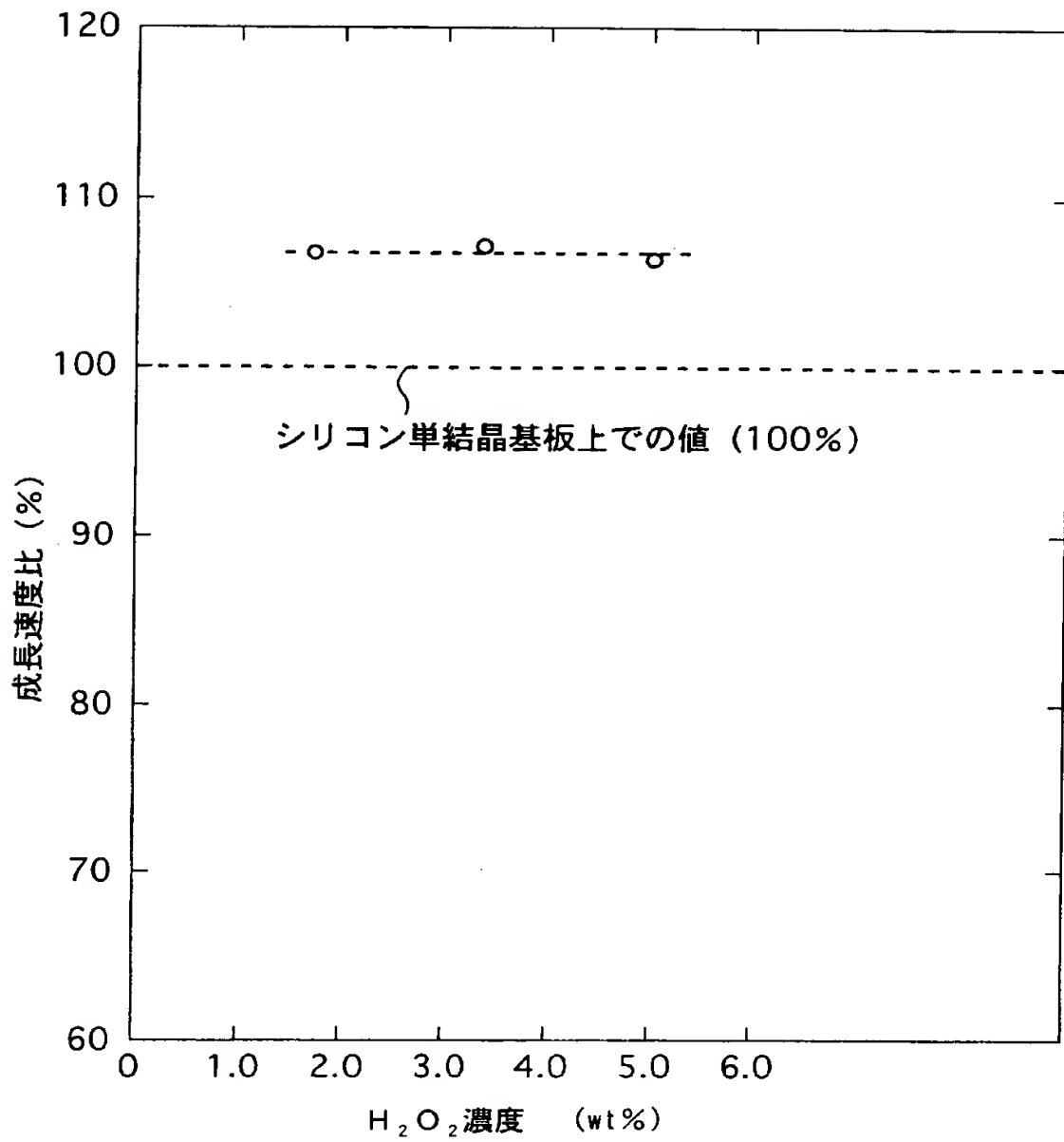
【図 6】



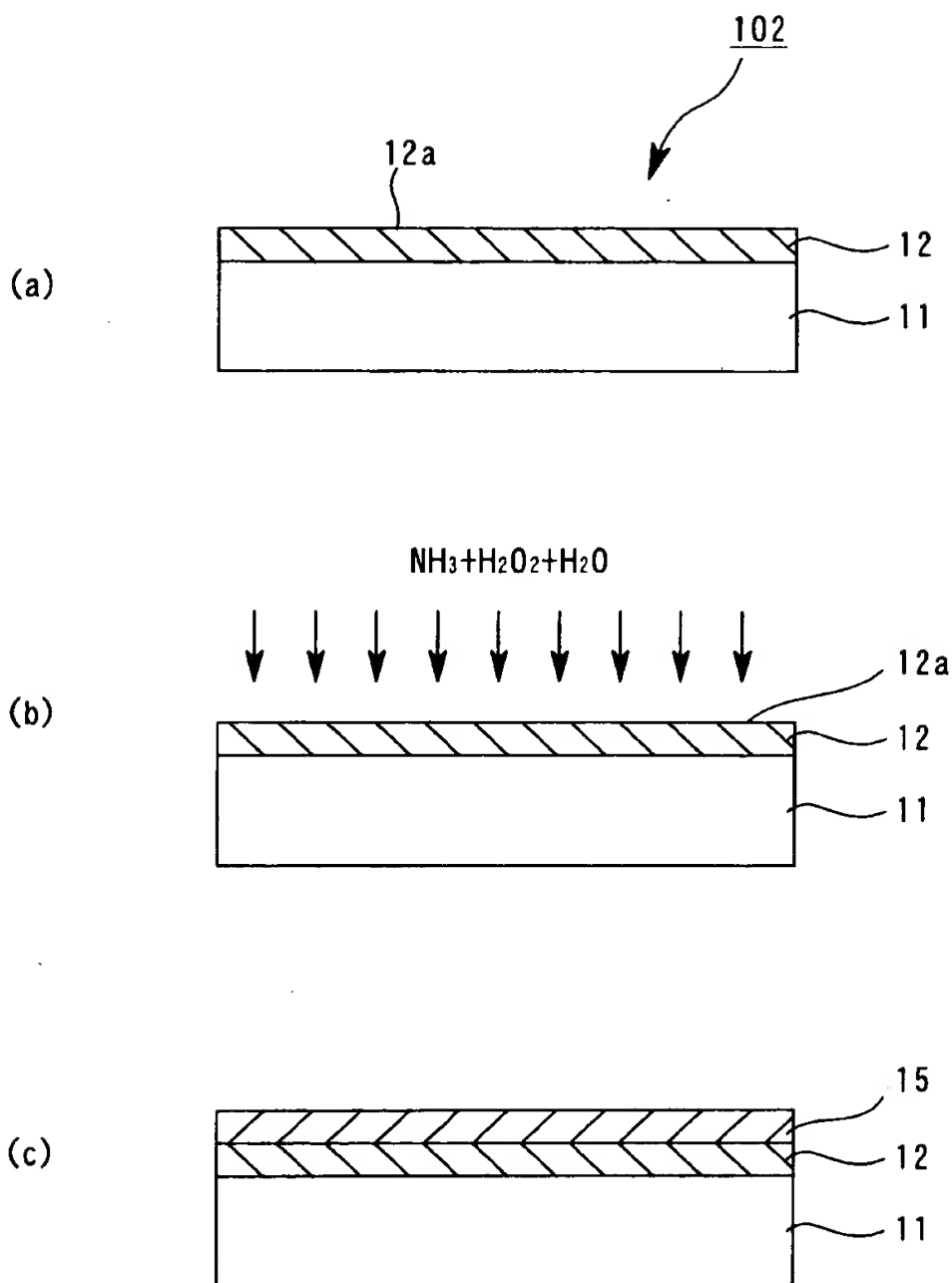
【図 7】



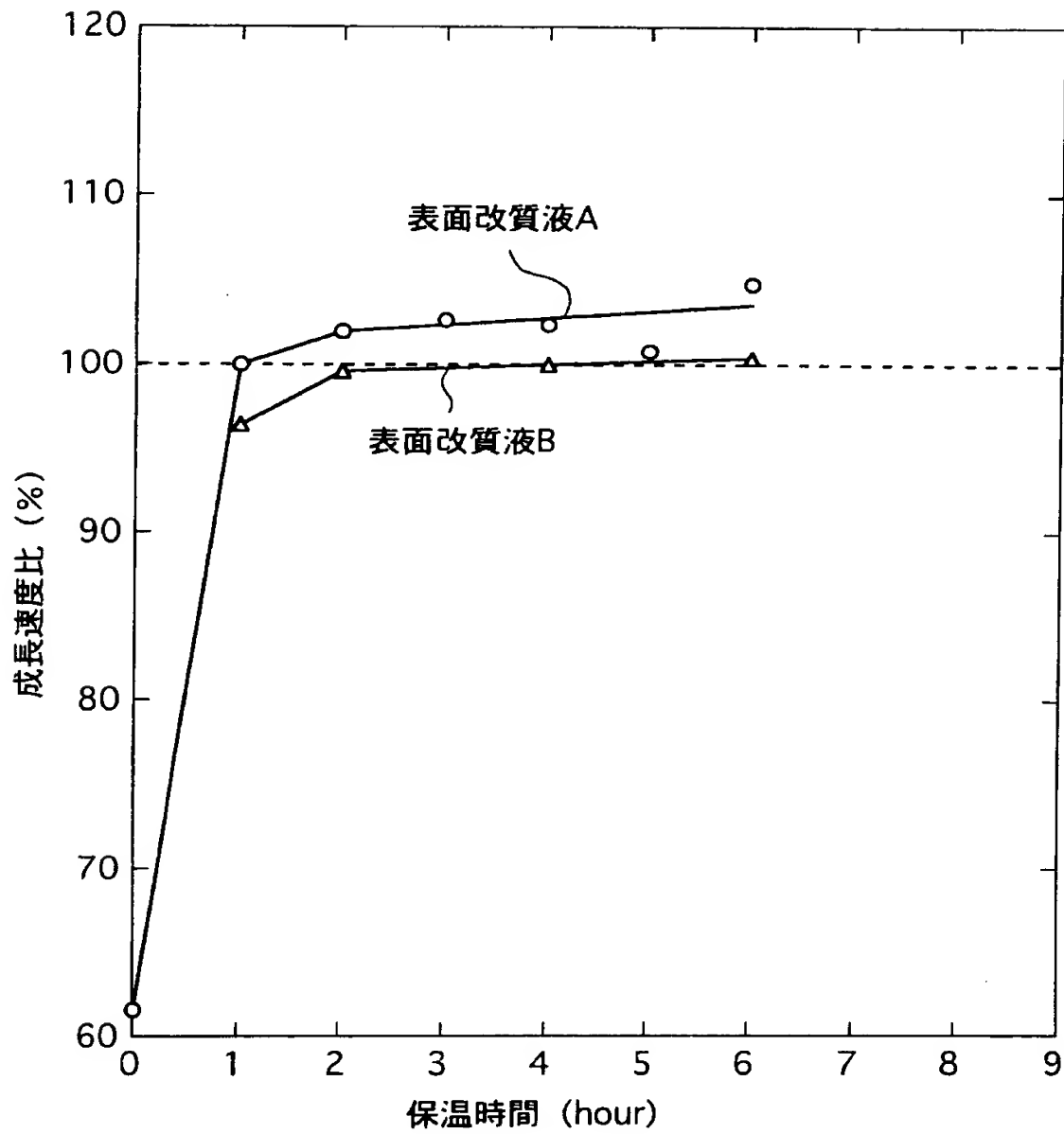
【図 8】



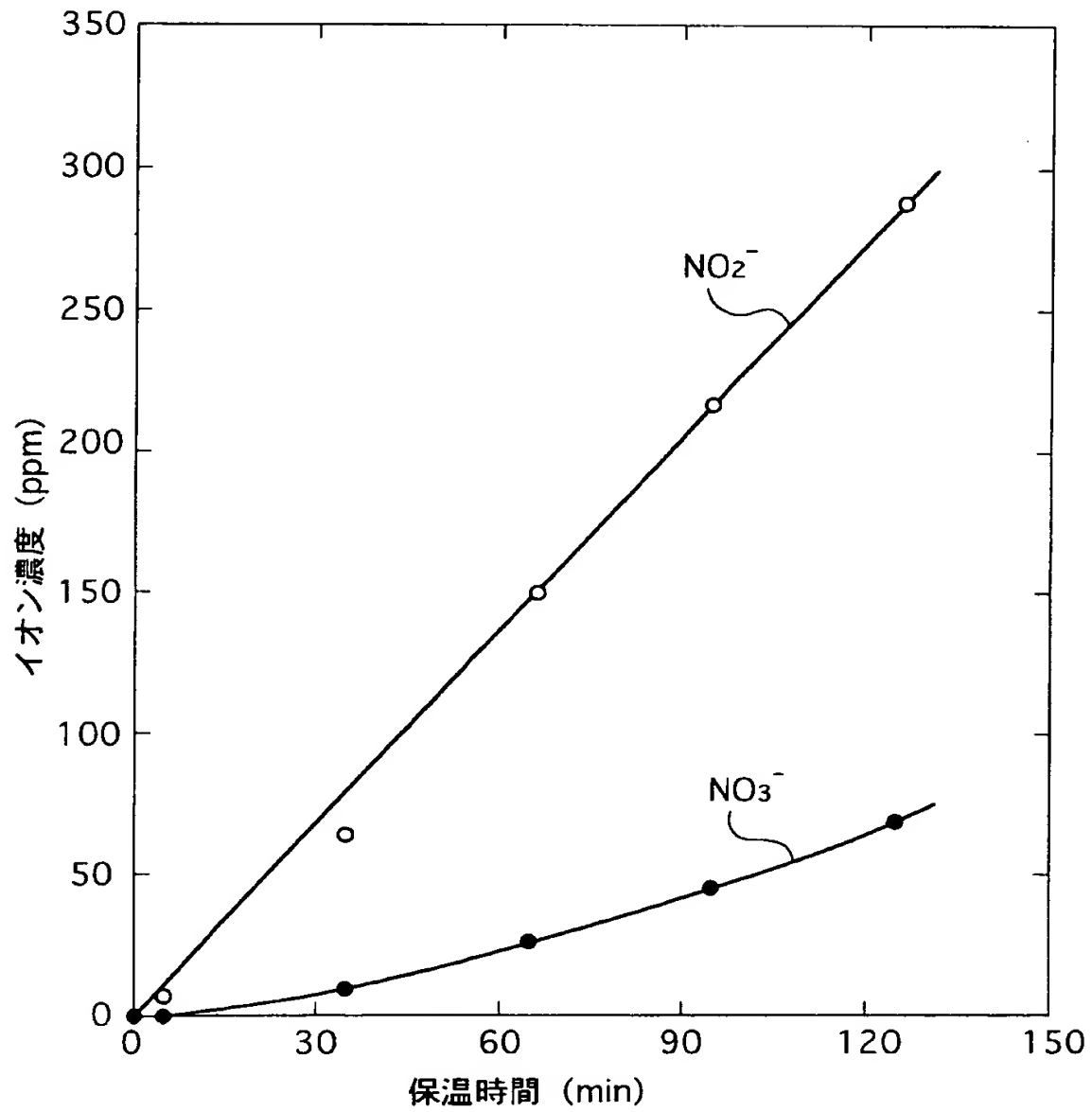
【図 9】



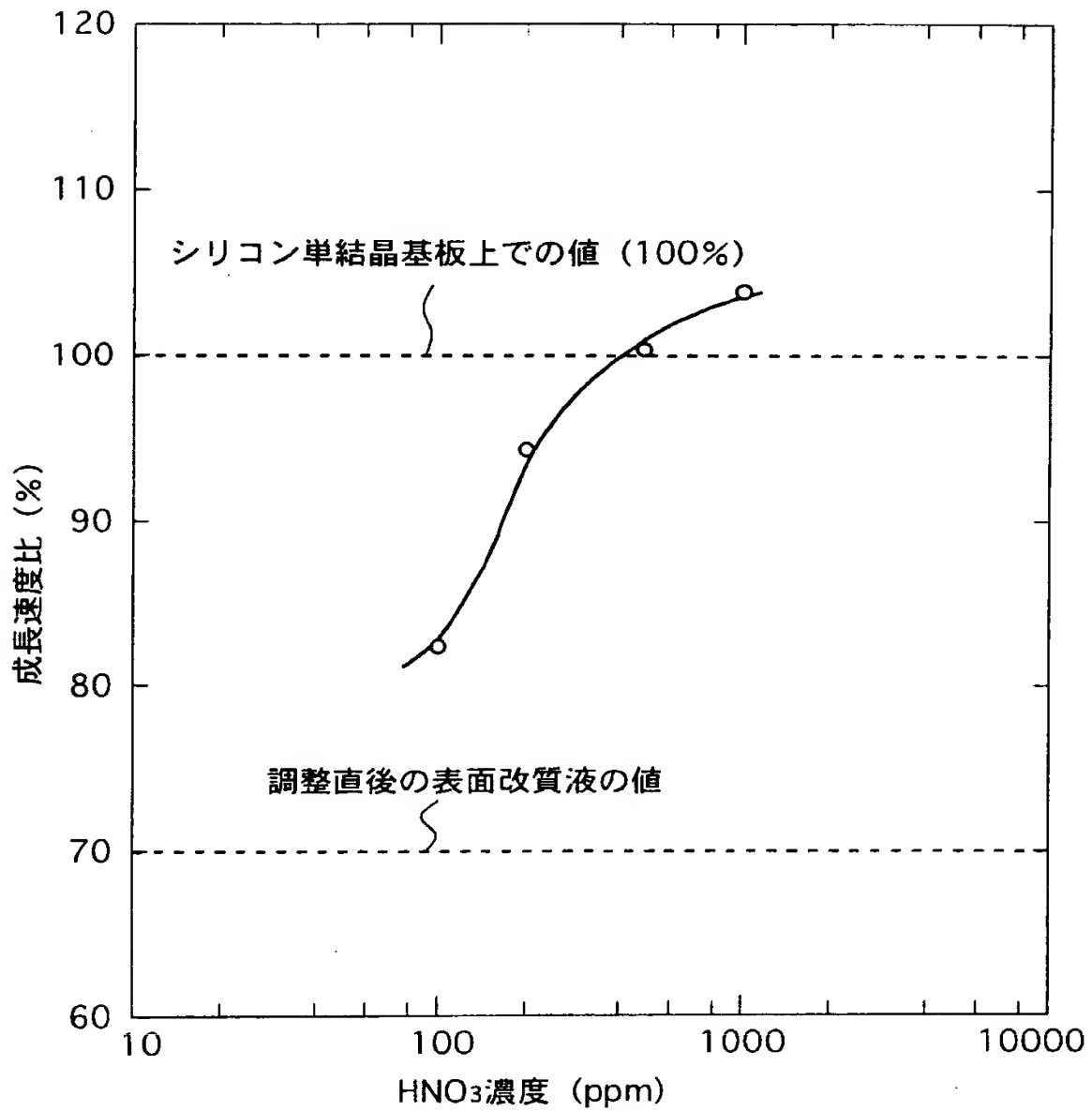
【図10】



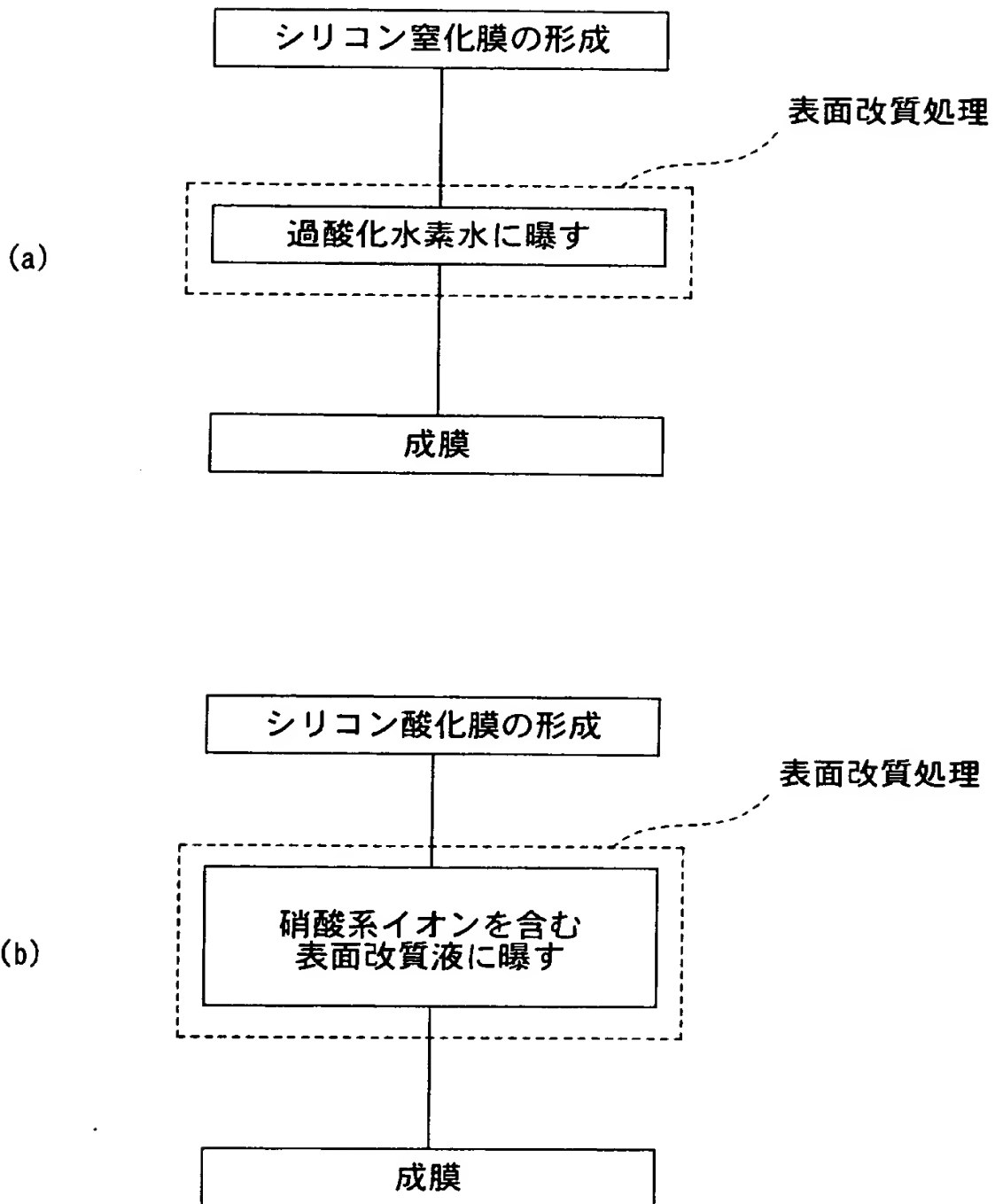
【図 11】



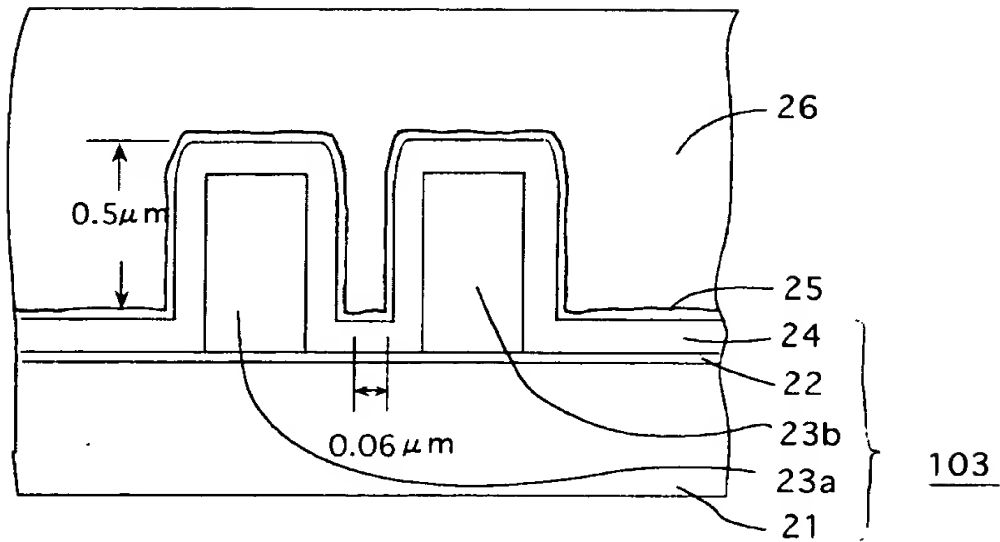
【図 1 2】



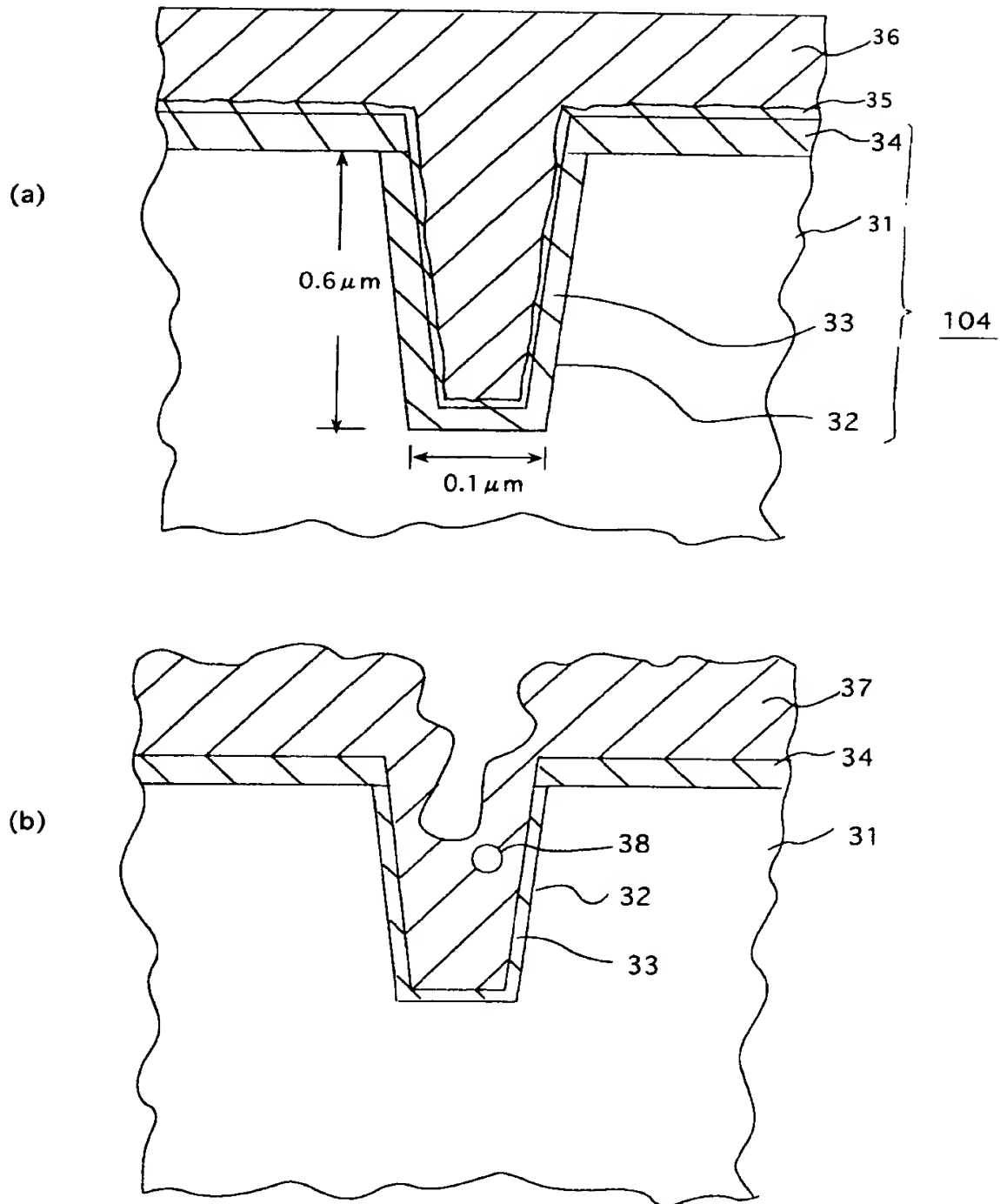
【図 1 3】



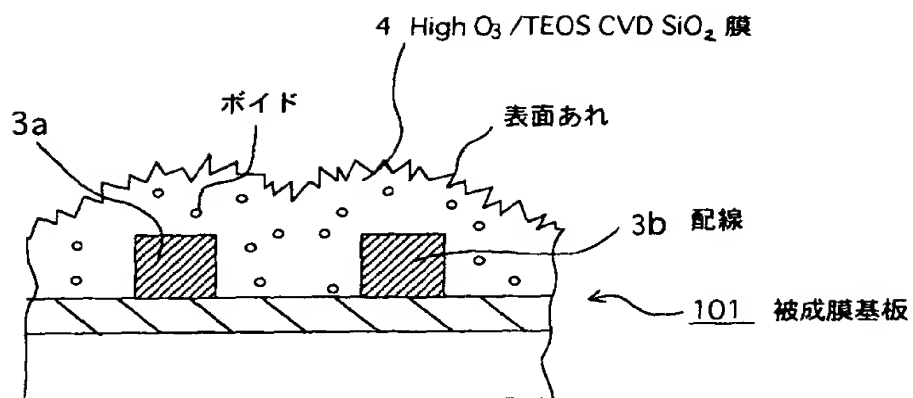
【図 1 4】



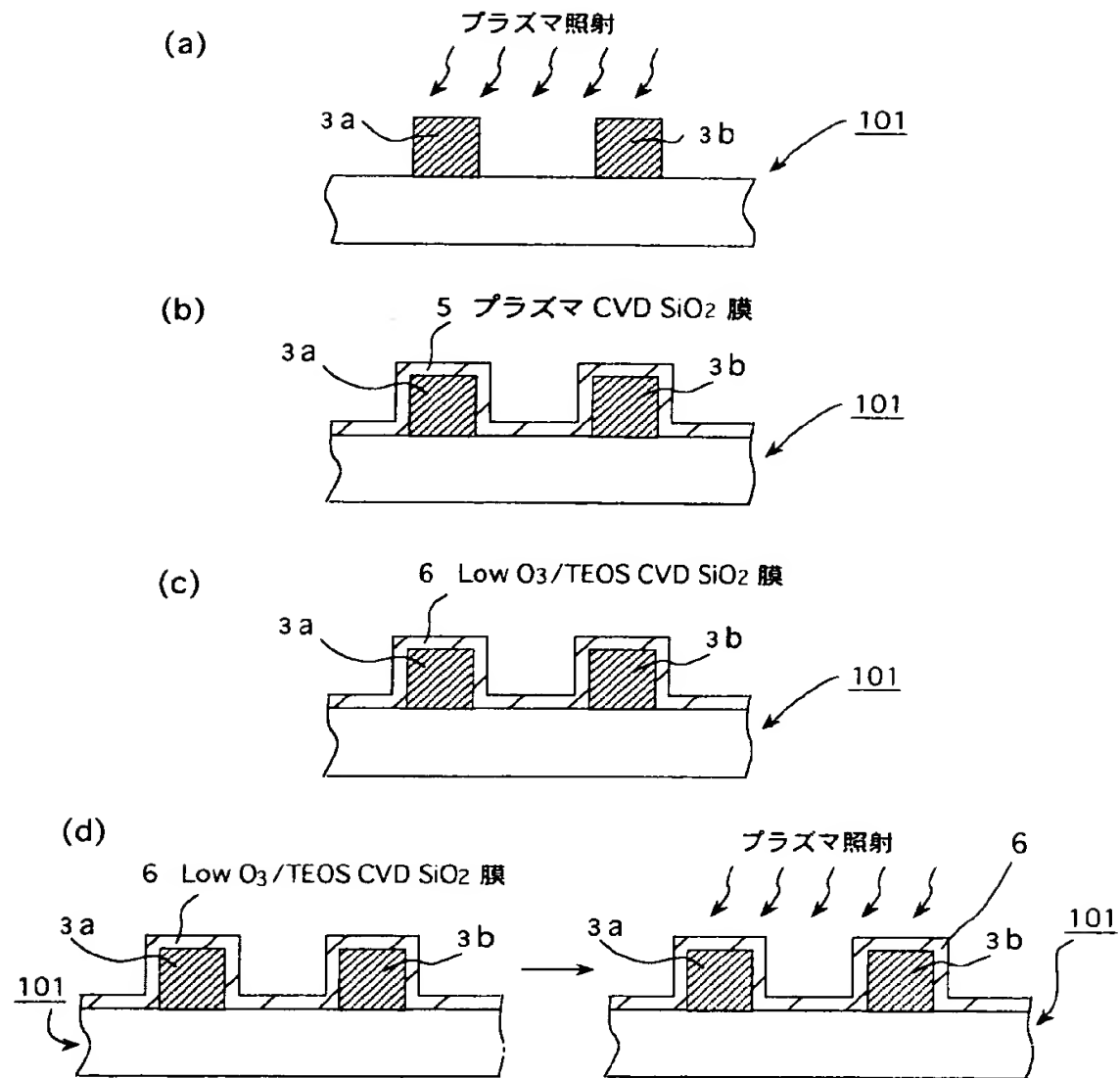
【図 15】



【図 16】



【図 17】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 プラズマ照射或いは高温加熱、真空中の処理等の付加的なエネルギーを用いることなく、極めて簡単な手法により被成膜面への成膜に対する下地依存性をほぼ完全に消去することができる被成膜面の改質方法及びこの改質方法を用いた半導体装置の製造方法を提供する。

【解決手段】 被成膜基板 1 0 2 の被成膜面 1 2 a に絶縁膜 1 5 を成膜する前の被成膜面 1 2 a に、アンモニア、ヒドラジン、アミン、アミノ化合物或いはこれらの誘導体を含むガス、又は水溶液を接触させる工程と、次いで、過酸化水素、オゾン、酸素、硝酸、硫酸或いはこれらの誘導体を含むガス又は水溶液を被成膜面 1 2 a に接触させる工程とを有する。

【選択図】 図 2

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2001-001759
受付番号	50100012267
書類名	特許願
担当官	東海 明美 7069
作成日	平成 13 年 1 月 22 日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	390002761
【住所又は居所】	東京都港区三田 3 丁目 11 番 28 号
【氏名又は名称】	キヤノン販売株式会社

【特許出願人】

【識別番号】	391007873
【住所又は居所】	東京都港区港南 2-13-29
【氏名又は名称】	株式会社半導体プロセス研究所

【代理人】

【識別番号】	100091672
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋人形町 3 丁目 11 番 7 号山西ビル 4 階 岡本国際特許事務所
【氏名又は名称】	岡本 啓三

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [390002761]

1. 変更年月日 2000年 6月13日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都港区三田3丁目11番28号
氏 名 キヤノン販売株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [3 9 1 0 0 7 8 7 3]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 1 2 月 2 8 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都港区港南 2 - 1 3 - 2 9
氏 名	株式会社半導体プロセス研究所